

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 251

4. Mai 1943

Heft 3, S. 221—304

HERRN PROFESSOR DR. ALFRED BENRATH ZUM 65. GEBURTSTAG

4. MAI 1943

Verlag und Herausgeberkollegium der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie entbieten dem Geburtstagskind, zugleich im Namen aller Mitarbeiter, zum „65ten“ ihre herzlichsten Glückwünsche! Alfred Benrath steht zur Zeit der Erreichung der „Altersgrenze“ noch in der Vollkraft seiner Leistung und beschert uns immer wieder sorgfältig ausgeführte Arbeiten auf dem Gebiet der heterogenen Salzgleichgewichte, seinem Hauptarbeitsgebiet seit vielen Jahren. Verlag und Herausgeberkollegium der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie möchten der Hoffnung Ausdruck geben, daß Alfred Benraths Schaffenskraft und Schaffensfreude noch recht lange erhalten bleiben und daß die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie noch recht viele Arbeiten aus seiner Feder wird wiedergeben können.

Der Verlag und das Herausgeberkollegium

Arthur und Wolfgang Meiner
Verlagsleiter C. Berger

R. Fricke, W. Hieber
U. Hofmann, W. Klemm
R. Schwarz

Zur Kenntnis des Systems NiTe—NiTe₂

Von WILHELM KLEMM und NICOLA FRATINI

Mit 3 Abbildungen im Text

I. Vorbemerkungen

Bei den Chalkogeniden der Übergangselemente sind sehr verbreitet der NiAs-Typ für die Zusammensetzung AB und der CdJ₂-Typ für die Zusammensetzung AB₂. Diese beiden Gitter unterscheiden sich nur dadurch, daß im NiAs-Typ zwischen zwei Anionenschichten des CdJ₂-Types in Höhe der halben *c*-Achse noch eine Schicht von Metallatomen eingebaut ist. Nun sind die in Frage kommenden Substanzen vielfach durch große Homogenitätsgebiete ausgezeichnet. Als extremen Fall fand ST. TENGNER¹⁾ bei den Kobalt- und Nickel-telluriden einen völlig kontinuierlichen Übergang ohne jedes Zweiphasengebiet. Unabhängig davon stellten E. HOSCHEK und W. KLEMM²⁾ einen ganz ähnlichen Übergang zwischen VSe und VSe₂ fest; hier schiebt sich allerdings im Bereich zwischen VSe_{1,2} bis VSe_{1,6} ein diesen beiden Gittertypen offensichtlich nahestehendes, jedoch etwas weniger symmetrisches Gitter dazwischen. Schließlich sind hier zu nennen die Ergebnisse von H. HARALDSEN und Mitarbeitern³⁾, wonach Cr₂S₃, Cr₂Se₃ und Cr₂Te₃ in dem gleichen Gittertypus kristallisieren wie CrS, CrSe und CrTe, wobei sich wiederum eine niedriger symmetrische Phase dazwischenschiebt. Es liegt also auch hier ein Übergang vom NiAs- zum CdJ₂-Typ vor, wobei allerdings der CdJ₂-Typ nur bis zur Zusammensetzung CrX_{1,5} reicht⁴⁾, weil das Chrom eine höhere Wertigkeit als 3 nicht annehmen kann.

Das Vorliegen einer so großen Anzahl von ähnlichen Erscheinungen, die sich ganz sicher noch erweitern wird, reizt dazu, diesen Übergang eingehender zu untersuchen. Dabei erscheinen folgende Fragestellungen von besonderer Bedeutung:

¹⁾ ST. TENGNER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 127.

²⁾ E. HOSCHEK u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 49.

³⁾ H. HARALDSEN u. A. NEUBER, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 353; H. HARALDSEN, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 372; H. HARALDSEN u. F. MEHMED, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 369.

⁴⁾ Beim Tellurid scheint die Zusammensetzung CrTe_{1,5} etwas überschritten zu werden.

1. Welches sind überhaupt die Bedingungen, daß eine Verbindung AB dieser Stoffklasse im NiAs-Typ, eine Verbindung AB₂ im CdJ₂-Typ kristallisiert?

2. Wie ist der Mechanismus des Überganges vom NiAs- zum CdJ₂-Typ in derartigen vollständigen Mischkristallreihen? Dabei ergibt sich noch die Unterfrage, unter welchen Bedingungen dieser Übergang völlig kontinuierlich ist und unter welchen sich eine niedriger symmetrische Zwischenphase bildet.

1. Für die erste Frage glaubten wir bereits die Antwort darin geben zu können, daß Voraussetzung für das Auftreten des NiAs-Types die Möglichkeit zur Ausbildung von Atombindungen in Richtung der *c*-Achse ist¹⁾. Ferner haben wir uns die Vorstellung gebildet, daß solche AB₂-Chalkogenide im CdJ₂-Typ kristallisieren, bei denen auch von anderen Verbindungen her die Tendenz zur Bildung 4 wertiger Ionen bekannt ist (z. B. Ti⁴⁺, V⁴⁺). Bei den Elementen dagegen, bei denen 4 wertige Ionen sonst gar nicht oder nur in sehr unbeständigen Verbindungen angetroffen werden, kristallisieren AB₂-Chalkogenide im Pyrittyp mit 2 wertigen Metallionen und X₂²⁻-Ionen²⁾.

Während die früher bekannten Beispiele sich zwanglos in dieses Schema einordnen ließen, ist der Befund von TENGNÉR, daß auch die Diteelluride von Kobalt und Nickel im CdJ₂-Typ kristallisieren, mit ihr nicht in Einklang zu bringen; denn 4wertige Ionen sind sonst von diesen beiden Elementen in beständigen Verbindungen nicht bekannt. NiS₂ und NiSe₂ sowie CoS₂ und CoSe₂ kristallisieren ja auch tatsächlich im Pyrittyp. Auch beim CoTe₂ scheint der CdJ₂-Typ nicht sehr beständig zu sein; denn er geht bei 250° in den Markasittyp über, der sich auch bei FeTe₂ findet und wie der Pyrittyp X₂-Gruppen und damit wohl Me²⁺-Ionen enthält.

Der Grund für das Auftreten des CdJ₂-Types bei CoTe₂ und NiTe₂ kann nur darin liegen, daß die Annahme eines den salzartigen Verbindungen nahestehenden Bindungszustandes für diese Stoffe nicht mehr zutrifft, sondern daß es sich um weitgehend legierungsartige Substanzen handelt, bei denen die Einflüsse salzartiger Bindung nur noch von geringer Bedeutung sind. Selbstverständlich ist damit nicht erklärt, warum nun diese Verbindungen im CdJ₂-Typ kristallisieren,

¹⁾ Vgl. dazu W. KLEMM, Atti X. Congresso Intern. di Chimica II (1938), 696.

²⁾ Eine ältere Vorstellung von GOLDSCHMIDT sieht den Grund für das Auftreten dieser beiden Typen in den Radienverhältnissen. Für diese Auffassung sehen wir keine rechte Erklärungsmöglichkeit.

sondern es ist vielmehr nur der Weg angedeutet, auf dem man dieses auffallende Verhalten später einmal wird klären müssen, wenn man die Verhältnisse genügend übersieht.

2. Über den Übergang vom NiAs- zum CdJ_2 -Typ in Mischkristallreihen ist folgendes mit Sicherheit bekannt:

G. HÄGG¹⁾ hat gezeigt, daß die Mischkristallreihe, die von FeS bis etwa $\text{FeS}_{1,13}$ reicht, zu den Subtraktionsmischkristallen gehört: Das Anionengitter bleibt bestehen, während im Kationen-gitter Leerstellen entstehen. Grundsätzlich das gleiche fand H. HARALDSEN bei den Chromchalkogeniden, nur trat hier noch ein neuer Gesichtspunkt hinzu, daß nämlich bereits die AB-Verbindung selbst eine lückenhafte Besetzung aufweist, die sich natürlich hier gleichmäßig auf die Kationen- und Anionenplätze erstrecken muß.

Für das andere Ende der Mischkristallreihen, nämlich den Übergang vom CdJ_2 -Typ zu größeren Metallgehalten, haben E. HOSCHEK und W. KLEMM gezeigt, daß es sich hier um Additions-mischkristalle handelt, indem allmählich Metallatome in die zwischen den beiden Anionenschichten liegende Ebene eingelagert werden. Es wäre denkbar, daß dieser Einbau ganz kontinuierlich bis zur Zusammensetzung AB weitergeht. Demnach würde der ganze Übergang vom NiAs- zum CdJ_2 -Typ einfach in dem allmählichen Abbau dieser Zwischenschicht bestehen. Das ist jedoch wenig wahrscheinlich. Plausibler ist die von TENGNÉR entwickelte Vorstellung, daß sich bei einer Abnahme des Verhältnisses A : B die Lücken im A-Teilgitter des AB-Gitters zunächst statistisch verteilen und daß sich erst bei der Annäherung an die Zusammensetzung AB_2 die Lücken bevorzugt auf der genannten Zwischenebene ausbilden. Im Zwischen-gebiet wäre damit ein Übergang zwischen diesen beiden Arten der Lückenbildung zu erwarten; damit würde übereinstimmen, daß sich hier vielfach weniger symmetrische Gitter bilden.

Zur theoretischen Beherrschung dieser Verhältnisse muß man die Abstandsänderungen im einzelnen untersuchen. Sollten diese bei allen Systemen nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten verlaufen, wäre eine gesicherte Basis vorhanden, auf die man die theoretische Behandlung der ganzen Frage gründen könnte. Leider ist das nicht der Fall. In Abb. 1 sind die bisher gemessenen Daten zusammengestellt. Als allen Systemen gemeinsam ergibt sich ein Absinken der a-Werte beim Übergang von der Zusammensetzung AB (bzw. A_2B_2 ,

¹⁾ Vgl. z. B. G. HÄGG u. I. SUCKSDORFF, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 444.

wie man in diesem Zusammenhang der Übersichtlichkeit halber sagen sollte) zur Zusammensetzung AB₂. Unterschiedlich dagegen verhalten sich die *c*-Werte. Hier findet man zum Teil ein Absinken, zum Teil einen Anstieg. Besonders charakteristisch sind die Unterschiede zwischen zwei so nahestehenden Verbindungen wie den Kobalt- und den Nickeltelluriden.

Die aus Abb. 1 zuersehende Sachlage zwingt dazu, die hier vorliegenden Verhältnisse genauer zu untersuchen. Wir haben uns daher als erstes Beispiel das System NiTe/NiTe₂ vorgenommen und an diesem System röntgenographische Bestimmungen, Dichtemessungen und magnetische Messungen durchgeführt. Die Untersuchung konnte aus äußeren Gründen noch nicht

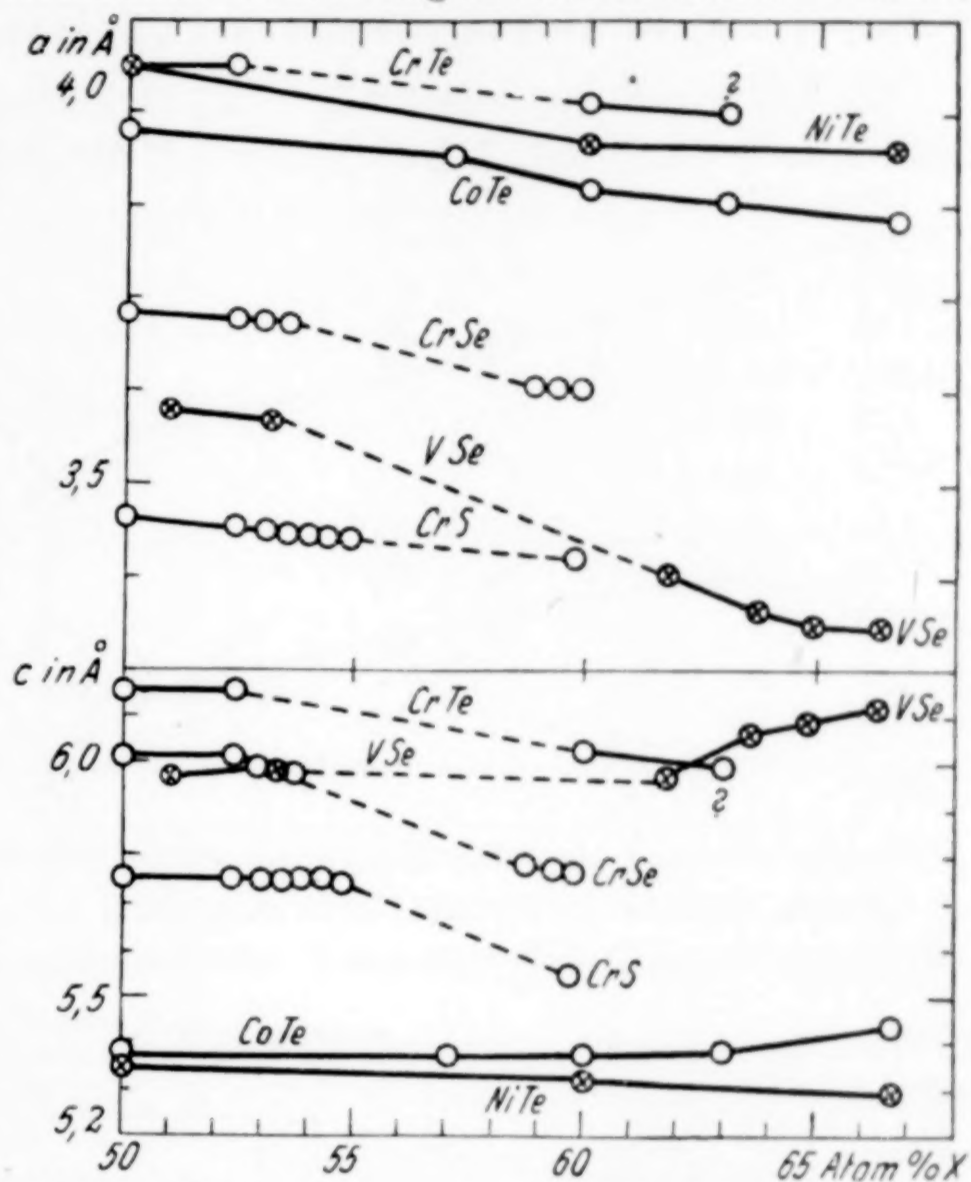


Abb. 1. Verlauf der *a*- und *c*-Werte bei einigen Chalkogeniden

ganz zu Ende geführt werden. Immerhin glauben wir, daß eine Mitteilung der bisher erhaltenen Ergebnisse von Interesse ist.

II. Das System NiTe/NiTe₂

a) Herstellung der Präparate

Die Präparate wurden synthetisch gewonnen. Man gab gewogene Mengen von Carbonyl-Nickel und Tellur, das im Vakuum destilliert worden war, in Quarzröhrchen, evakuierte diese und schmolz sie ab. Dann wurden die Präparate zunächst mit freier Flamme unter gutem Durchschütteln erhitzt, um eine Vereinigung zu erzielen. Das war notwendig, da sich sonst beim Tempern im elektrischen Ofen sehr ungleichmäßige Schichten bildeten. Die Röhrchen kamen dann in einen elektrischen Ofen, in dem sie 4–12 Stunden auf etwa 600° erhitzt wurden. Eine höhere Temperatur anzuwenden ist nicht ratsam, da schon bei 700° eine deutliche

Reaktion mit dem Gefäßmaterial erfolgt. Nach dem Abkühlen wurden die Röhren zerschnitten, die Präparate gepulvert, erneut im Vakuum in Quarzröhren eingeschmolzen und nun noch einmal 4–12 Stunden lang getempert. Bei einigen Präparaten wurde diese Behandlung noch ein drittes Mal wiederholt. Die Präparate sahen durchweg metallisch aus; ihre Farbe war silberweiß.

b) Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung erfolgt mit CuK_α -Strahlung. Es wurde ohne Eichsubstanz gearbeitet, jedoch immer mit der gleichen Kamera von

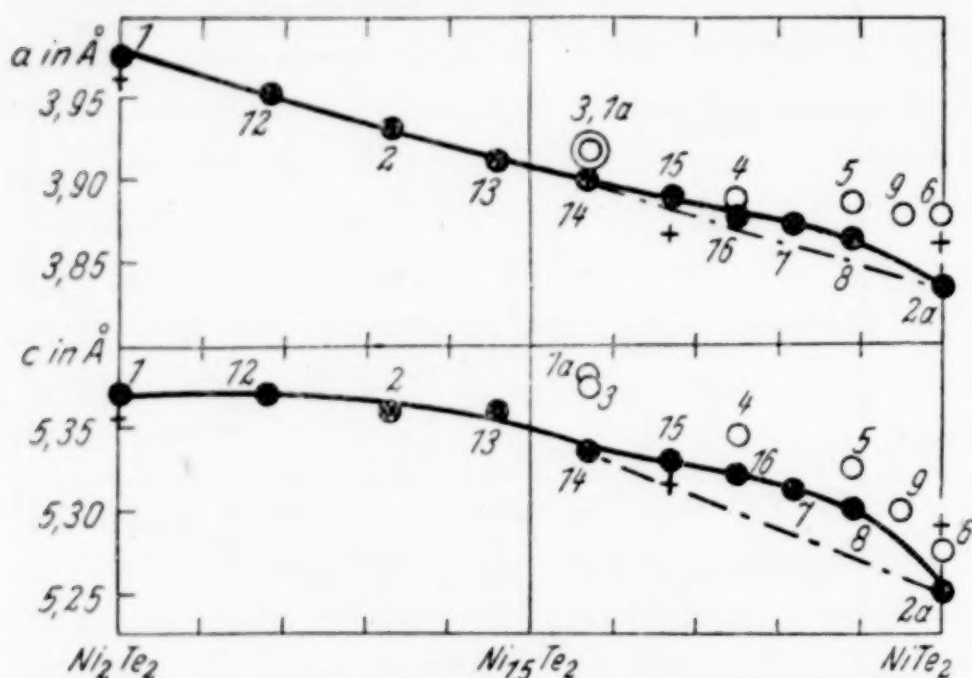


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten

● Hauptreihe; ○ Nebenreihe; + Literaturwerte

57,3 mm Durchmesser. Durch wiederholte Aufnahmen von KCl ermittelte man die bezüglich des Kameraradius aufzuwendende Korrektur. Außerdem wurden mehrfach Doppelaufnahmen gemacht, die in allen Fällen zu sehr guter Übereinstimmung

führten. Demnach können unsere Meßergebnisse zwar nicht auf höchste Präzision Anspruch machen; wir glauben aber doch, daß die a - und c -Werte auf $\pm 0,1\%$ zuverlässig sind.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung ersieht man aus Abb. 2 und Tabelle 1. Vernachlässigt man zunächst die in der Tabelle 1 kursiv verzeichneten Präparate 3, 1a, 4, 5, 9 und 6 (in Abb. 2 durch leere Kreise bezeichnet), die in Zukunft als „Nebenreihe“ bezeichnet seien, so erkennt man für die „Hauptreihe“ sowohl bei den a - wie bei den c -Werten ein recht gleichmäßiges Verhalten: Die a -Werte fallen zunächst stark ab bis etwa zur Zusammensetzung $\text{Ni}_{1.4}\text{Te}_2$, dann wird der Abfall etwas langsamer, um am Schluß wieder zuzunehmen. Die c -Werte dagegen bleiben zunächst konstant, fallen etwa bei der Zusammensetzung $\text{Ni}_{1.5}\text{Te}_2$ deutlich ab, dann verlangsamt sich der Abfall, er wird recht schroff zwischen den Zusammensetzungen $\text{Ni}_{1.1}\text{Te}_2$ und NiTe_2 .

Von diesem gleichmäßigen Verlauf nehmen die Präparate der „Nebenreihe“ eine deutliche Ausnahmestellung ein. Sowohl ihre

Tabelle I. Röntgenographische und Dichtemessungen

Präp. Nr.	Zusammensetzung	a in Å	c in Å	$d_{\text{röntg.}}$	$d_{\text{pykn.}}$	$\frac{d_{\text{pykn.}}}{d_{\text{röntg.}}}$	$MV_{\text{pykn.}}$
1	NiTe _{1,9} bzw. Ni ₂ Te ₂	3,97 ₅	5,37 ₀	8,37	8,08	0,96 ₅	46,1
12	NiTe _{1,1} „ Ni _{1,82} Te ₂	3,95 ₄	5,37 ₀	8,22	8,10	0,98 ₅	44,7
2	NiTe _{1,2} „ Ni _{1,67} Te ₂	3,93 ₃	5,36 ₀	8,12	8,08	0,99 ₅	43,7
13	NiTe _{1,3} „ Ni _{1,54} Te ₂	3,91 ₃	5,36 ₀	8,03	7,91	0,98 ₅	43,6
3	NiTe _{1,4} „ Ni _{1,43} Te ₂	3,91 ₆	5,37 ₅	7,84	7,94	1,01?	42,7
14		3,90 ₁	5,33 ₅	7,96	7,68	0,96 ₅	44,2
1a		3,91 ₆	5,38 ₀	7,84	7,79	0,99 ₄	43,5 ₅
15	NiTe _{1,5} „ Ni _{1,33} Te ₂	3,89 ₁	5,33 ₀	7,87	7,64	0,97 ₁	43,6
4	NiTe _{1,6} „ Ni _{1,25} Te ₂	3,88 ₉	5,34 ₅	7,75	7,72	0,99 ₇	42,6
16		3,87 ₉	5,32 ₀	7,82	7,72	0,98 ₇	42,6
7	NiTe _{1,7} „ Ni _{1,18} Te ₂	3,87 ₅	5,31 ₀	7,75	7,75	1,00 ₀	41,9
5	NiTe _{1,8} „ Ni _{1,11} Te ₂	3,88 ₇	5,32 ₅	7,59	7,72	1,01 ₇	41,5
8		3,86 ₄	5,30 ₀	7,72	7,70	0,99 ₇	41,6
9	NiTe _{1,9} „ Ni _{1,05} Te ₂	3,87 ₉	5,30 ₀	7,57	7,79	1,02 ₉	40,7
6	NiTe _{2,0} „ NiTe ₂	3,88 ₂	5,27 ₅	7,52	7,80	1,03 ₇	40,2
2a		3,83 ₅	5,25 ₀	7,74	7,65	0,98 ₉	41,4

a -Werte als auch ihre c -Werte sind größer, als es den übrigen Präparaten entspricht. In bezug auf die Darstellung können wir nicht angeben, welche Besonderheit der Behandlung bei diesen Präparaten eine Rolle gespielt haben könnte.

Was die Übereinstimmung mit den Werten von TENGNÉR betrifft, so überrascht es in Anbetracht des Umstandes, daß auch bei unseren Präparaten in mehreren Fällen bei der gleichen Zusammensetzung verschiedene Gitterkonstanten erhalten wurden, nicht, daß wir gewisse Abweichungen gegenüber den Ergebnissen des schwedischen Forschers erhalten (Kreuze in Abb. 2); die Differenz ist für die Zusammensetzung Ni_{1,33}Te₂ verhältnismäßig gering, für die Zusammensetzung NiTe₂ dagegen ist sie recht erheblich. Mit der Gitterbestimmung von OFTEDAL¹⁾ für Ni₂Te₂ besteht leidliche Übereinstimmung.

c) Dichtemessungen

TENGNÉR betont bereits die Wichtigkeit von Dichtemessungen zur Deutung der hier vorliegenden Probleme. Er selbst hat jedoch Dichtemessungen nicht ausgeführt, da seine „Legierungen wegen ihrer Herstellung im Vakuum außerordentlich porös geworden waren“. Für unsere Präparate schien uns dieses Bedenken nicht zu bestehen. Wir haben daher nach der im Hannoverschen Laboratorium entwickelten

¹⁾ J. OFTEDAL, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1927), 135.

Arbeitsweise mit Petroleum als Sperrflüssigkeit Dichtemessungen durchgeführt, die auf einige Zehntelprozent zuverlässig sein dürften.

Die Ergebnisse dieser Dichtemessungen sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengestellt. Um sie mit den röntgenographischen Daten vergleichen zu können, wurden „röntgenographische Dichten“ unter der Annahme berechnet, daß in allen Fällen das Tellurgitter voll besetzt ist und daß die verschiedene Zusammensetzung der einzelnen Präparate dadurch bedingt ist, daß die Nickelplätze in verschiedenem Umfange besetzt sind¹⁾.

Zum Vergleich der röntgenographischen Dichten mit den pyknome-

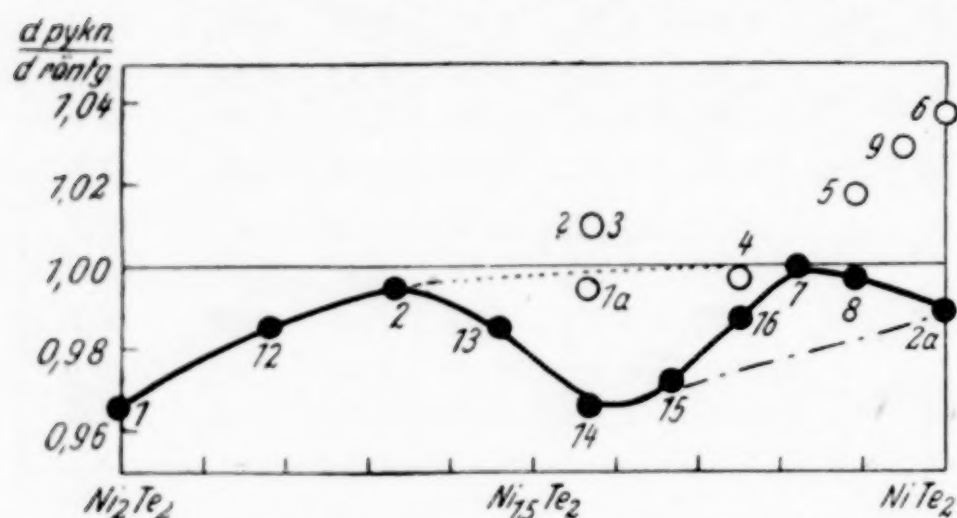


Abb. 3. Verlauf des Quotienten $d_{pykn}/d_{röntg}$.
● Hauptreihe; ○ Nebenreihe

trischen erscheint uns besonders geeignet der Quotient $d_{pykn}/d_{röntg}$, wie er aus Tabelle 1 und Abb. 3 zu ersehen ist. Bei vollständiger Besetzung der Tellurplätze sollte dieser Quotient 1,00 oder vielleicht etwas

kleiner (etwa 0,99—0,99₅) sein, da erfahrungsgemäß pyknometrisch bestimmte Dichten meist etwas zu klein ausfallen. Diese Übereinstimmung zwischen pyknometrischen und röntgenographischen Dichten ist in der „Hauptreihe“ bei einem Teil der Messungen erfüllt, jedoch nicht in allen. Sie ist vorhanden bei dem Präparat $Ni_{1,67}Te_2$ und für den Bereich $Ni_{1,2}Te_2$ bis $Ni_{1,0}Te_2$. Etwas niedrigere Quotienten finden sich bei den nickelreichsten Präparaten Ni_2Te_2 und $Ni_{1,82}Te_2$ und in der Nähe der Zusammensetzung $Ni_{1,4}Te_2$.

Dieses Verhalten war für die Präparate Ni_2Te_2 und $Ni_{1,82}Te_2$ zu erwarten. Sie entsprechen vollkommen den Verhältnissen bei den Chromchalkogeniden und Vanadinseleniden, bei denen die Abweichungen zwischen röntgenographischen und pyknometrischen Dichten sogar noch etwas größer sind (6—8%). Hier wie dort nimmt mit steigendem Chalkogen- bzw. fallendem Metallgehalt die Abweichung ab. Bei NiS ist der Effekt kleiner, er beträgt dort höchstens 2%²⁾

¹⁾ Das „Molekulargewicht“ unserer Präparate entsprach demnach der allgemeinen Formel Ni_xTe_2 ; es war z. B. statt $NiTe$ Ni_2Te_2 zu schreiben usw.

²⁾ W. BILTZ u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 275.

Worauf diese lückenhafte Besetzung bei einer Zusammensetzung, bei der eine ideale Besetzung des Gitters möglich wäre, zurückzuführen ist, weiß man noch nicht.

Einen bisher noch nicht bekannten Effekt dagegen bedeutet das erneute Absinken des Quotienten in der Nähe der Zusammensetzung Ni_{1,4}Te₂. Die Besonderheit an dieser Stelle war jedoch nicht überraschend. Während nämlich bis dahin im Sinne der Vorstellungen von TENGNER die Bildung von Leerstellen im Nickelgitter sich ziemlich gleichmäßig auf alle überhaupt vorhandenen Nickelplätze verteilt haben dürfte, wird jetzt allmählich die Zahl der Leerstellen, so groß, daß eine Bevorzugung bestimmter Gitterplätze für diese Leerstellen eintreten wird. Diese Ordnung ist offenbar nicht ganz leicht herzustellen und infolgedessen bilden sich Strukturen, in denen das Gesamtgitter nur lückenhaft besetzt ist. Schreitet dann die Zahl der Leerstellen noch weiter vor, dann werden sich diese bevorzugt auf der schon mehrfach erwähnten Zwischenebene ausbilden; ist diese völlig unbesetzt, so entsteht das NiTe₂-Gitter.

Bei der Betrachtung der Quotienten fallen nun wieder die Werte für die „Nebenreihe“ auf. Die Quotienten für diese Verbindungen liegen bei den Zusammensetzungen Ni_{1,43}Te₂ und Ni_{1,25} sehr nahe bei 1,00. Hier könnte man denken, daß es sich einfach um eine Fortsetzung des ersten Teils der Kurve handelt, sowie es punktiert in Abb. 3 angedeutet ist. Die kleine Abweichung nach oben bei dem Präparat Ni_{1,43}Te₂ Nr. 3 könnte eben noch durch Versuchsfehler erklärt werden.

Eine solche Erklärung ist jedoch nicht mehr möglich für die Präparate 5, 9 und 6. Die Quotienten liegen außerhalb der Meßfehler höher als 1,00¹⁾. Es müssen hier also im Gitter mehr Atome untergebracht sein, als der Formel Ni_xTe₂ entspricht. Das bedeutet, daß Telluratome außerhalb der eigentlichen Tellurplätze untergebracht sein müssen. Die naheliegendste Erklärung ist die, daß sich einige Telluratome auf der schon mehrfach erwähnten, im NiTe₂-Gitter unbesetzten Zwischenebene befinden, die ja hier schon weitgehend leer ist. Dem Präparat NiTe₂ käme dann nach dem Ergebnis der Dichtemessung etwa die Formel Ni(Ni_{0,02}Te_{0,04})Te₂ zu. Eine solche Annahme bringt große Schwierigkeiten mit sich; denn

¹⁾ Unser erster Gedanke war, daß hier unvollständige Umsetzung stattgefunden hatte. Man überzeugt sich aber leicht, daß Gemische aus Tellur und einem niederen Nickeltellurid eine geringere Dichte haben müßten, da die Dichte von Tellur (6,23) wesentlich kleiner ist als die Dichten der verschiedenen Nickeltelluride, die in dem fraglichen Gebiet nahe bei 7,7 liegen.

Tellurteilchen sind größer als Nickelteilchen und für sie ist eigentlich auf dieser Zwischenschicht kein Platz. Es würde sich ja gewissermaßen um eine Art Substitutionsmischkristalle handeln, bei denen Nickelatome teilweise durch Telluratome ersetzt sind. Wir möchten aber glauben, daß diese Schwierigkeit gar nicht so ernsthaft ist, wie sie zunächst erscheinen könnte. Kaum anzunehmen ist, daß Ni^{4+} -Ionen durch Te^{2-} -Ionen ersetzt sein können; denn die Radien (0,78 bzw. 2,11 Å) sind allzu verschieden. Wir haben jedoch schon S. 223—224 einen Grund dafür angeführt, daß hier gar keine Ionen vorhanden sind, sondern daß es sich um ein metallisches Gitter handelt. Die Atomradien für Nickel und Tellur sind 1,2 bzw. 1,7 Å. Diese Werte sind zwar auch noch erheblich voneinander verschieden, aber sie liegen einander doch schon näher als die Ionenradien. Zum anderen wären ja auf der in Frage kommenden Schicht nur verhältnismäßig wenig Telluratome untergebracht, und für diese kann ja immerhin dadurch Platz gemacht werden, daß die nächsten Nachbarn etwas auseinanderrücken. Bezeichnend ist ja auch tatsächlich, daß alle Präparate, bei denen man zu hohe Dichten findet, größere Gitterkonstanten aufweisen als die, bei denen das nicht der Fall ist.

Diese Ergebnisse bei den tellurreichen Präparaten der Nebenreihe sind so merkwürdig, daß wir sie gern noch durch weitere Messungen bestätigt hätten. Leider war das aus äußeren Gründen nicht möglich. Wir hoffen jedoch, daß wir bald Gelegenheit haben werden, weitere Untersuchungen durchzuführen, die vor allem die Frage klären sollen, unter welchen Bedingungen Präparate mit reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden können. Wir müssen daher diese Ergebnisse mit einem gewissen Vorbehalt mitteilen. Werden sie durch die in Aussicht genommenen Messungen bestätigt, so würde dies von großer Bedeutung für die Theorie dieser ganzen Verbindungsklasse sein. Schon jetzt kann z. B. die Frage gestellt werden, ob eine solche Beteiligung des Tellurs an der Besetzung der Zwischenschicht nicht bei allen tellurreichen Präparaten in gewissem Umfang eintritt; dann würden die Präparate der „Hauptreihe“ auch noch nicht einer idealen Besetzung der Tellurplätze entsprechen, sondern es wäre für diesen Fall ein Verlauf der a und c -Werte bzw. der Dichtequotienten zu erwarten, wie er in den Abb. 2 u. 3 strichpunktiert eingezeichnet ist.

d) Magnetische Messungen

Zur Prüfung, wieweit bei den hier vorliegenden Verbindungen salzartige Bindungsverhältnisse eine Rolle spielen, haben wir magnetische Messungen durchgeführt. Das Ergebnis, das in Tabelle 2

Tabelle 2. Magnetische Messungen

Präp. Nr.	Zusammen- setzung	T°	$\chi \cdot 10^6$ bei H _{max} in Gauß			$\chi \cdot 10^6$ extrapo- liert für H = ∞	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ (bezogen auf 1 Ni)
			2500	3800	5000		
1	NiTe	293	9,3	7,0	5,7	~ 3	~ 600
		90	7,6	5,8	4,9	~ 2	~ 400
2	NiTe _{1,2}	293	3,2 ₅	2,5 ₈	2,2 ₀	1	200
		90	3,5 ₄	2,9 ₇	2,4 ₇	~ 1	~ 200
3	NiTe _{1,4}	293	1,6 ₄	1,3 ₁	1,1 ₁	0,5	120
4	NiTe _{1,6}	293	2,1 ₉	1,7 ₂	1,4 ₆	0,5	130
		90	2,3 ₄	1,9 ₃	1,5 ₁	0,5	130
7	NiTe _{1,7}	293	11,6	9,3	7,5	~ 2	~ 400
5	NiTe _{1,8}	293	13,2	10,1	8,2	~ 2	~ 600
	desgl. nach	293	12,1	9,0	7,3	~ 2	~ 600
	Tempern	90	13,6	10,4	8,9 ₅	~ 3	~ 900
8	NiTe _{1,8}	293	3,7 ₁	2,8 ₈	2,4 ₃	~ 1	300
9	NiTe _{1,9}	293	4,3 ₇	3,3 ₀	2,5 ₇	1,5	450
6	NiTe _{2,0} desgl. nach Tempern	293	3,9 ₆	2,9 ₃	2,4 ₉	1,5	470
		293	10,6	8,1	6,5	~ 1,5	~ 500

zusammengestellt ist, läßt sich mit wenigen Worten zusammenfassen: Der Paramagnetismus ist überall sehr gering. Ni²⁺-Ionen würden bei Zimmertemperatur eine Molsuszeptibilität von etwa $4000 \cdot 10^{-6}$, Ni⁴⁺-Ionen eine solche von etwa $10-12000 \cdot 10^{-6}$ bewirken. Man erkennt, daß derartige Suszeptibilitäten in keinem Falle in Erscheinung treten. Es liegt also keineswegs „salzartige Bildung“ vor, sondern die Nickelionen bilden weitgehend Atombindungen miteinander, deren Ausbildung bekanntlich durch starke Polarisierung der Anionen, d. h. also metallischem Charakter, stark begünstigt wird. Dieses Verhalten ist nicht überraschend, da nach W. KLEMM und W. SCHÜTH¹⁾ auch NiS nur einen ganz geringen Paramagnetismus aufweist.

Auffällig ist in der Tabelle, daß sich bei einigen Präparaten eine geringe Feldstärkenabhängigkeit zeigt, d. h. ganz geringe ferromagnetische Anteile. Das war für NiTe nicht überraschend; hier mögen sich ganz geringe Mengen von Nickelteilchen der Umsetzung entzogen haben. Vielleicht gibt es auch ein niederes Nickeltellurid, das ferromagnetisch ist.

Auffällig ist jedoch, daß diese Feldstärkenabhängigkeit bei hohen Tellurgehalten wieder sehr viel größer wurde. Sie tritt nämlich bei den Zusammensetzungen NiTe_{1,7} und NiTe_{1,8} in Erscheinung. Bei derartig großen Tellurgehalten ist nicht mehr damit zu rechnen, daß sich Nickelteilchen der Umsetzung entzogen haben. Vielmehr müssen hier irgendwelche komplizierten Vorgänge im Gitter

¹⁾ W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. allg. Chem. **260** (1933), 33.

möglich sein, die zu Atombindungen mit parallelem Spin führen können. Daß es sich um verwickelte Verhältnisse handeln muß, erkennt man auch daraus, daß bei zwei verschiedenen Präparaten der gleichen Zusammensetzung (vgl. z. B. die Präparate 5 und 8) das Verhalten verschieden war. Ferner nahm bei ein und demselben Präparat durch erneutes Tempern die Feldstärkenabhängigkeit stark zu (vgl. 6), während sich in einem anderen Falle (vgl. 5) nichts wesentliches änderte.

Zusammenfassung

1. Es werden die Fragen erörtert, die bezüglich des Auftretens des NiAs-, CdJ_2 - und Pyritgitters bzw. des Überganges vom NiAs- zum CdJ_2 -Typ bei den Chalkogeniden der Übergangselemente auftreten.

2. Der Verlauf der Gitterkonstanten beim Übergang vom Ni_2Te_2 zu NiTe_2 wird bestimmt. Auffällig ist, daß mehrfach bei der gleichen Zusammensetzung verschiedene Gitterkonstanten erhalten wurden. Demnach kann man die Präparate in eine „Haupt-“ und eine „Nebenreihe“ einordnen. Die a - und c -Werte sind in der Nebenreihe größer als in der Hauptreihe.

3. Der Vergleich pyknometrischer Dichtemessungen mit den röntgenographischen Daten ergibt, daß die Präparate der „Hauptreihe“ bei der Zusammensetzung Ni_2Te_2 eine etwas lückenhafte Besetzung aufweisen. Bei Abnahme des Ni-Gehaltes wird die Besetzung der Te-Plätze vollständiger, um bei einer mittleren Zusammensetzung wieder etwas lückenhaft zu werden. Gegen die Zusammensetzung NiTe_2 hin stimmen pyknometrische und röntgenographische Dichten überein.

4. In der „Nebenreihe“ sind zur endgültigen Klärung der Verhältnisse noch weitere Untersuchungen erforderlich. Nach den bisherigen Ergebnissen sind hier die pyknometrischen Dichten zum Teil größer als die röntgenographischen. Es müssen demnach Te-Teilchen auf Zwischengitter-Plätzen untergebracht sein. Anscheinend findet dies in der im CdJ_2 -Gitter freien Ebene in Höhe der halben c -Achse statt.

5. Der Paramagnetismus der Nickeltelluride ist sehr gering, was dem weitgehend metallischen Charakter der Präparate entspricht.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1943.

Über ein niederes Aluminiumfluorid

Von WILHELM KLEMM und ERNST VOSS

Mit 1 Abbildung im Text

Nach Verbindungen einer niederen Wertigkeitsstufe des Aluminiums ist schon des öfteren gesucht worden. Die bisher in dieser Richtung unternommenen Versuche, über die man Zusammenstellungen in GMELIN'S Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Teil Aluminium B, findet, hatten jedoch bis vor ganz kurzer Zeit noch nicht zu Ergebnissen geführt, die die Existenz solcher Verbindungen zwingend nachgewiesen hätten. Es war daher weitgehend die Ansicht verbreitet, daß es solche Verbindungen nicht gäbe. In neuester Zeit hat sich jedoch die Sachlage geändert. Während man nämlich früher bei den Nachbarelementen des Aluminiums Verbindungen niederer Wertigkeitsstufen mit Sicherheit nur bei Gallium und Indium und mit einiger Wahrscheinlichkeit bei Magnesium und Calcium kannte, sind neuerdings auch beim Bor und Silicium niedere Oxyde [SiO^1) und BO^2)] dargestellt worden. In beiden Fällen liegen verhältnismäßig leicht flüchtige Verbindungen vor, die mit Sicherheit nur im Gaszustande bekannt sind. Es war demnach zu erwarten, daß auch ein niederes flüchtiges Aluminiumoxyd existiert. In der Tat hat E. ZINTL nach einer Angabe von H. W. KOHLSCHÜTTER³) ein solches erhalten; Einzelheiten sind leider bisher noch nicht veröffentlicht worden. Darüber hinaus gibt eine amerikanische Patentschrift von CH. B. WILLMORE⁴) starke Hinweise darauf, daß auch ein

¹) W. BILTZ u. P. EHRLICH, Naturwiss. **26** (1938), 188; E. ZINTL u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 1.

²) E. ZINTL, W. MORAWIETZ u. E. GASTINGER, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 8.

³) Vgl. H. W. KOHLSCHÜTTER, Ber. dtsh. chem. Ges. A **75** (1942), 66. — Hinzuweisen ist ferner darauf, daß E. BAUR und R. BRUNNER [Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 154] bei der Aufnahme der Liquidus-Kurve des Systems $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Hinweise für die Existenz einer Verbindung Al_8O_9 erhalten haben. Dieses Ergebnis sowie Angaben über ein niederes Aluminiumsulfid, die sich in der Literatur finden, bedürfen noch einer Nachprüfung.

⁴) CH. B. WILLMORE, Am. Patent 2184705 (1939).

Aluminiumsubfluorid existiert. Nach WILLMORE läßt sich Aluminium bei Gegenwart von AlF_3 oder anderen Fluoriden bei einigen Millimetern Druck schon bei $800-1000^\circ$ verflüchtigen. Das Kondensat besteht aus einem Gemisch von AlF_3 und metallischem Aluminium, das bei dieser Destillation in besonderer Reinheit anfallen soll. Offensichtlich bildet sich hierbei ein leicht flüchtiges niederes Aluminiumfluorid, das nur im Gaszustande beständig ist und im festen Zustande in Metall und Trifluorid zerfällt. Herr Direktor Dr. FULDA von den Vereinigten Aluminiumwerken regte an, diesen Vorgang näher zu untersuchen und festzustellen, welche niedere Aluminiumverbindung sich dabei bildet.

Apparatur. Zur Prüfung dieser Frage benutzten wir eine Anordnung, die uns bei der Untersuchung niederer Oxyde schon früher gute Dienste geleistet hatte (Abb. 1). Ein Quarzrohr war mit einem Schliffstopfen versehen, in den ein Kühlrohr eingeschmolzen war, das

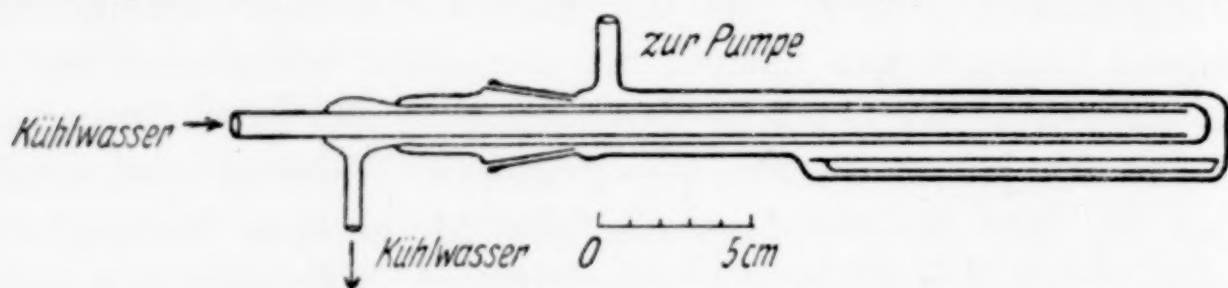


Abb. 1. Sublimationsapparatur

von Wasser durchströmt wurde. In dem Schiffchen befand sich das Substanzgemisch. Durch einen Schliff war das Rohr mit der Quecksilberpumpe verbunden. Der rechte Teil des Rohres befand sich in einem elektrischen Ofen; die Temperatur wurde an der Außenwand des Quarzrohres mit einem Thermoelement gemessen.

Ausgangsmaterial. Zur Verwendung kam ein sehr reines Aluminium ($99,9\%$), das zu einem groben Pulver geraspelt wurde. Das benutzte wasserfreie Aluminiumfluorid war nach W. BILTZ und E. RAHLFS¹⁾ durch thermische Zersetzung von Ammoniumkryolith $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ im Wasserstoffstrom bei etwa 500° hergestellt worden. Es zeigte im Röntgendiagramm nur ziemlich verwaschene Linien, bestand mithin aus schlecht ausgebildeten, gestörten Kristallen. Die Analyse (vgl. dazu später) ergab: Al gef. $32,0\%$, ber. $32,1\%$; F gef. $67,8\%$, ber. $67,9\%$.

Vorversuche

Füllte man in ein Korundschiffchen ein gut gemengtes Gemisch von Aluminiumfluorid und Aluminiumpulver, so bildete sich bei dem

¹⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927), 370.

Erhitzen der evakuierten Apparatur an dem Kühlrohr ein Sublimat, das je nach der Temperatur des Ofens verschieden war: Bei einer Außentemperatur von 650—670⁰¹) war es schwarz, bei einer solchen von oberhalb 750⁰ farblos. Bei dazwischen liegenden Temperaturen waren beide Formen des Sublimats vorhanden: An der Stelle direkt über dem Schiffchen, an der die Außenfläche des Kühlrohres infolge stärkerer Wärmestrahlung und Konvektion etwas heißer war, fand sich farbloses, an den weiter entfernt liegenden Stellen schwarzes Sublimat. Unter dem Mikroskop zeigte das farblose Sublimat in der Grundmasse einer farblosen Substanz metallische Kügelchen, während solche in der dunklen Substanz nicht zu erkennen waren. Röntgenographisch zeigten beide Präparate vorherrschend die Linien des metallischen Aluminiums. Das farblose Sublimat zeigte darüber hinaus deutlich die stärksten Linien von AlF_3 , während das schwarze nur 1—2 sehr verwaschene AlF_3 -Linien aufwies²⁾. Temperte man das schwarze Sublimat unter Argon, so wurde es bei 600⁰ farblos und zeigte unter dem Mikroskop die für das farblose Sublimat charakteristischen Metallkügelchen.

Die Vorversuche führten somit zu folgenden Ergebnissen: Es besteht im Gaszustande ein niederes Aluminiumfluorid. Dieses zerfällt im festen Zustande in Aluminium und Trifluorid. Wird stark abgeschreckt, so bleibt das Metall äußerst fein verteilt, das Trifluorid ist schlecht kristallisiert, eventuell sogar zum Teil glasig. Ist das Abschrecken weniger schroff, so bilden sich größere Metallkügelchen und ein besser kristallisiertes Trifluorid.

Die weitere Aufgabe bestand darin, aus der Zusammensetzung der unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Sublimate die Formel des gasförmigen Subfluorids abzuleiten.

Untersuchung der Sublimate

Analytisches. Die Beurteilung des Sublimats hing von der Beherrschung der analytischen Methodik zur Bestimmung von Fluor und Aluminium nebeneinander ab. Die Bestimmung des Aluminiums

¹⁾ Die Temperatur im Schiffchen war wegen des Temperaturgefälles zum Kühlrohr etwas geringer, aber nur wenig; denn das Al-Pulver war bei einer Außentemperatur von 700⁰ zu Kügelchen zusammengeschmolzen, der Schmelzpunkt von Al (660⁰) war also überschritten.

²⁾ Um ein Vergleichsdiagramm von Aluminiumfluorid zu erhalten, erhitze man das nach S. 234 erhaltene Präparat 1 Stunde im H_2 -Strom auf 1000⁰; dann erhielt man ein scharfes Diagramm, das völlig dem von J. A. A. KETELAAR, Naturwiss. 128 (1931), 303; Z. Kryst. 85 (1933), 119 erhaltenen entsprach.

ist einfach: Etwa 100 mg der Substanz werden im Platintiegelchen zweimal mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und das entstandene Sulfat bei 1100° zum α -Al₂O₃ verglüht. Wesentlich schwieriger ist die Bestimmung des Fluors. Wir benutzten hier die von SPECHT¹⁾ angegebene Erweiterung der Methode zur Fluorbestimmung von STARCK-HAWLEY²⁾, mit der man nach unseren Erfahrungen gute Ergebnisse erzielt, wenn man bestimmte Bedingungen sorgfältig einhält.

Die von SPECHT angegebene Methode besteht bekanntlich darin, daß die Aluminium und Fluor enthaltende Substanz bei Gegenwart eines großen Überschusses von Sand mit einem Soda-Pottaschegemisch aufgeschlossen wird. Der mit Wasser zersetzte Schmelzkuchen wird dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und das Fluor in einem aliquoten Teil des Filtrates als Bleichlorofluorid bestimmt, wobei die Fällung sowohl mit einer Bleichlorid- als auch mit einer Bleiacetat-lösung erfolgen kann. Nach unseren Erfahrungen ist dabei folgendes zu beachten:

1. Wesentlich ist die schon von SPECHT hervorgehobene Maßnahme, die Dauer des Aufschlusses nicht zu sehr zu verlängern, da sonst Schwierigkeiten beim Auflösen in Wasser entstehen. Immerhin darf der Aufschluß auch nicht zu kurz durchgeführt werden. Nach unseren Erfahrungen braucht man bei einer Einwaage von einigen zehntel Gramm höchstens eine halbe Stunde zu erhitzen.

2. Zur Fällung nimmt man vorteilhaft, gleichgültig ob man mit einer gesättigten Bleichloridlösung oder mit einer Bleiacetatlösung der von SPECHT angegebenen Zusammensetzung arbeitet, etwas mehr Fällungsmittel als STARCK bzw. SPECHT angeben, und zwar das Eineinhalbfache bis Doppelte. Das gleiche gilt für die Salzsäuremengen, die man bei der Fällung mit Bleiacetat zugeben muß.

3. Die Neutralisation der Lösung erfolgt bei der Fällung mit Bleichlorid bis zum Verschwinden der roten Phenolphthaleinfärbung. Bei der Fällung mit Bleiacetat darf man nicht, wie wir es gelegentlich versucht haben, bis zum Umschlag von Methylrot auf Rot gehen, sondern muß, wie es SPECHT vorschreibt, Methylorange auf eben entstehende Rotfärbung einstellen; bei der Zugabe der essigsauren Bleiacetatlösung muß die Lösung dann wieder orange werden. Charakteristisch ist dabei, daß bei der Zugabe der essigsauren Lösung eine deutliche Kohlensäureentwicklung auftritt; fehlt diese, so erwies sich die Bestimmung später fast immer als fehlerhaft.

4. Zur Bestimmung der Menge des gefällten PbClF-Niederschlags ist die von SPECHT benutzte Titration des vorhandenen Chlors in salpetersaurer Lösung der Wägung unbedingt vorzuziehen; denn es scheiden sich unter Umständen Kieselsäure bzw. basische Bleisilikate aus, die bei einer Wägung zu erheblichen Pluswerten führen können. Man merkt allerdings solche Störungen schon beim Filtrieren des Bleichlorofluoridniederschlags, weil sich der Filtertiegel leicht versetzt. Die Titration liefert aber auch bei der Anwesenheit solcher Ausscheidungen richtige Werte.

¹⁾ F. SPECHT, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 181.

²⁾ G. STARCK, Z. anorg. allg. Chem. **70** (1911), 173.

Die Reproduzierbarkeit der Methode war nach unseren Erfahrungen $\pm 0,5$ mg Fluor. Es empfiehlt sich daher, nicht mit kleineren Mengen als 100 mg Fluor zu arbeiten; andererseits wird man die Einwaage nicht zu groß wählen (nicht größer als 300—400 mg Fluor), da sonst die Flüssigkeits- und Niederschlagsmengen unbequem groß werden.

Die farblosen Sublimate

Als man AlF_3 und Aluminium im Molverhältnis 1 : 2 mischte und die Sublimation so weit fortsetzte, daß nur noch ein geringer Rückstand (10—20% der ursprünglichen Menge, im wesentlichen Aluminiumkügelchen) im Schiffchen verblieb, enthielt das Sublimat 51% Aluminium und 49% Fluor. Dies entspricht dem Molverhältnis $\text{Al} : \text{F} = 1 : 1,36$. Damit war von den an sich gleich wahrscheinlichen Formulierungen AlF_2 und AlF die Formel AlF_2 bereits ausgeschlossen und die Formel AlF wahrscheinlich gemacht. Die Abweichung der Zusammensetzung von der Formel AlF (ber. Al 58,7%; F 41,3%) war offenbar darauf zurückzuführen, daß auch AlF_3 bei diesen Temperaturen schon einen merklichen Dampfdruck besitzt¹⁾ und verdampft, ehe es mit dem Aluminiummetall in Reaktion getreten ist.

Es mußten also die Bedingungen für die Reaktion günstiger gestaltet werden. Eine größere Zugabe von Aluminiummetall konnte nur einen geringen Erfolg ergeben, da dadurch die Berührungsflächen nicht wesentlich vergrößert werden. Auch ein Bedecken des Substanzgemisches mit einer dicken Schicht von Aluminiumpulver konnte keine sehr große Wirkung ergeben, da das Pulver bei den Versuchsbedingungen zum großen Teil zu kompakten Flüssigkeitstropfen zusammenfloß oder zumindest sehr stark sinterte. Der aussichtsreichere Weg schien uns darin zu liegen, die feine Verteilung auszunutzen, die in dem Sublimat selbst vorlag. Wir haben uns daher eine größere Menge des Sublimats hergestellt, dieses noch einmal mit reichlich Aluminiumspänen gemischt, es überdies mit einer dicken Schicht von Aluminiumfeile überdeckt und nun erneut sublimiert. Das so erhaltene Sublimat wurde wiederum der gleichen Behandlung unterworfen usf. Wir haben mehrere solcher Versuchsreihen durchgeführt.

Das Ergebnis einer charakteristischen Reihe gibt Tabelle 1. Die Tabelle zeigt, daß eine asymptotische Annäherung der Werte an den Wert $\text{AlF}_{1,0}$ erfolgt. Bei einer anderen Reihe, bei der wir zum Schluß

¹⁾ Nach Extrapolation aus Messungen von OLBRICH (Dissertation Breslau 1928) liegt der Dampfdruck des AlF_3 bei 800° in der Größenordnung von $1/20$ mm Hg.

Tabelle 1
Zusammensetzung der farblosen Sublimate einer Reihe

Sublimation Nr.	Al %	F %	Errechnete Formel AlF_x
1	51,0	49,0	$\text{AlF}_{1,36}$
2	54,2	45,3	$\text{AlF}_{1,22}$
3	56,5	43,5	$\text{AlF}_{1,09}$
4	57,2	43,3	$\text{AlF}_{1,06}$
5	57,4	43,0	$\text{AlF}_{1,05}$

einen besonders großen Überschuß an Aluminiumfeile zugesetzt haben, sind wir sogar bis zum $\text{AlF}_{1,015}$ gekommen. Unterschritten wurde der Wert 1 : 1 in keinem Falle. Ein noch niederes Aluminiumfluorid, etwa Al_2F , darf wohl als widerlegt bezeichnet werden. Die Formel des flüchtigen gasförmigen Subfluorids ist demnach $(\text{AlF})_x$. Es liegt ein Monofluorid vor. Die Molekulargröße kann aus unseren Versuchen natürlich nicht entschieden werden.

Die schwarzen Sublimate

Wesentlich schwieriger war die Analyse der schwarzen Sublimate. Sie erwiesen sich als merkwürdig resistent gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, durch die sie nicht völlig umgesetzt wurden, auch in der Hitze nicht. Sie lösten sich dagegen glatt in verdünnter Schwefelsäure.

Man ging daher zur Aluminiumbestimmung so vor, daß man erst in verdünnter Schwefelsäure löste und dann abrauchte. Auch bezüglich der Fluorbestimmung mußten erst Erfahrungen gesammelt werden. Der Aufschluß nach SPECHT gelingt im allgemeinen nicht vollständig. Der Filterschlamm ist fast immer noch dunkel gefärbt. Man trocknete daher den beim ersten Aufschluß erhaltenen Schlamm und schloß noch ein zweites Mal auf. Auch sonst traten bei der Behandlung dieser Sublimate noch gewisse Schwierigkeiten auf, auf die wir im einzelnen nicht eingehen wollen. Infolgedessen glückte es nicht in allen Fällen, auf 100% stimmende Werte zu erhalten.

In einer Reihe von Fällen gelang es jedoch, bei ein und derselben Herstellung einwandfreie Werte für Aluminium und Fluor zu erhalten, deren Summe über 99% lag. Einige Beispiele solcher Analysen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es ergibt sich daraus, daß diese Präparate wesentlich reicher an Fluor sind, als es der Zusammensetzung AlF entspricht. Im Gegensatz zu dem weißen Sublimat läßt sich hier durch eine Wiederholung der Sublimation unter Beimischung von Aluminiumfeile das Verhältnis Aluminium zu Fluor nicht

Tabelle 2
Zusammensetzung der schwarzen Sublimate

Sublimation Nr.	Al %	F %	Formel AlF_x
1	53,3	46,5	$\text{AlF}_{1,24}$
2	53,0	46,9	$\text{AlF}_{1,26}$
Neues Präparat	50,8	48,3	$\text{AlF}_{1,38}$

wesentlich verschoben. Man erkennt dies aus den Präparaten 1 und 2 der Tabelle 2, von denen das Präparat 2 das Ergebnis einer solchen wiederholten Sublimation ist.

Charakteristisch ist ferner folgendes: Erhielt man bei ein und derselben Sublimation farbloses und schwarzes Sublimat nebeneinander, so war die Zusammensetzung des farblosen Sublimats ärmer an Fluor als die des schwarzen. Zwei krasse Fälle sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3
Farbloses und schwarzes Sublimat nebeneinander

Farbloses Sublimat		Schwarzes Sublimat	
Al %	F %	Al %	F %
57,7	43,0	50,6	48,6
58,4	42,0	52,0	47,7

Die Frage ist, ob man aus diesen Versuchen darauf schließen muß, daß zwei verschiedene Aluminiumsubfluoride existieren. Unseres Erachtens ist diese Annahme nicht erforderlich. Eine Deutung ergibt sich vielmehr zwanglos auf Grund folgender Annahme: Die Herstellung der schwarzen Sublimate erfolgt bei niedrigerer Temperatur als die der farblosen. Bei jeder Sublimation treten zwei Vorgänge in Konkurrenz, nämlich einmal die Sublimation von AlF_3 selbst und zum anderen die Umsetzung von AlF_3 mit Aluminium und die sich dann unmittelbar anschließende Verflüchtigung des Subfluorids. Beide Vorgänge werden mit steigender Temperatur rascher verlaufen. Es ist aber plausibel, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion zwischen Aluminium und AlF_3 wesentlich größer ist als der der Sublimationsgeschwindigkeit von AlF_3 . Daher wird bei tiefen Temperaturen die Verdampfung von AlF_3 gegenüber der Reaktion mit Aluminiummetall stärker in den Vordergrund treten. Bei den höheren Temperaturen dagegen ist Reaktionsgeschwindigkeit zwischen AlF_3 und Aluminium bereits so gesteigert, daß das Verdampfen des AlF_3 trotz des größeren Dampfdruckes gegenüber der Bildung von $(\text{AlF})_x$ zurücktritt.

Die geringere Reaktionsfähigkeit der schwarzen Präparate dürfte damit zusammenhängen, daß sowohl das AlF_3 wie auch das Aluminium in einem anderen Zustande vorliegen. Das AlF_3 ist, wie das Röntgendiagramm zeigt, schlecht kristallisiert, vielleicht sogar z. T. glasig. Das Al andererseits ist so fein verteilt und von dem umhüllenden AlF_3 offenbar so weitgehend geschützt, daß es mit dem Lösungsmittel zum Teil nicht in Reaktion tritt.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß alle unsere Ergebnisse mit der Annahme vereinbar sind, daß nur ein niederes Aluminiumfluorid existiert, nämlich das Monofluorid.

Den Vereinigten Aluminium-Werken danken wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Aluminiummetall auf AlF_3 entsteht ein niederes Fluorid der Zusammensetzung $(\text{AlF})_x$. Daneben tritt eine geringe Sublimation von AlF_3 selbst ein, die neben der Verflüchtigung des Subfluorids um so stärker in Erscheinung tritt, je niedriger die Temperatur ist. Bei der Kondensation zerfällt das Subfluorid in Metall und Trifluorid.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1943.

Beiträge zur Kenntnis des Chrom(II)-jodids

Von FR. HEIN und G. BÄHR

Mit 7 Abbildungen im Text

Das Verhalten des Chroms zu Jod ist von HEIN und WINTNER-HÖLDER¹⁾ geklärt worden. Demnach entsteht durch die direkte Synthese bei höheren Temperaturen das äußerst feuchtigkeitsempfindliche Chrom(II)-jodid, das dabei als dunkelbraune zusammengeschmolzene Masse bzw. als dunkelbraune, in der Durchsicht rotbraune Kristallnadeln anfällt. Durch geeignete Behandlung mit Jod läßt sich dieses in Chrom(III)-jodid überführen. Solche teilweise umgewandelten Präparate sind tiefschwarz; sie geben das Jod sehr leicht wieder ab. Diese Unbeständigkeit des Chrom(III)-jodids stimmt damit überein, daß nach JELLINEK und KOOP²⁾ sowie nach HEIN und WINTNER-HÖLDER³⁾ CrCl_3 bei 700° abs. schon einen merklichen Chlor-dissoziationsdruck ($\sim 10^{-15}$ Atmosphären) besitzt und daß der Brom-dissoziationsdruck von CrBr_3 bei dieser Temperatur, der allgemeinen Abnahme der Beständigkeit in der Reihe Fluorid-Jodid entsprechend, sehr viel größer ist ($\sim 10^{-10}$ Atmosphären). Für CrJ_3 ist demnach bei den für die Darstellung notwendigen Temperaturen schon ein erheblicher Jodpartialdruck zu erwarten; es überrascht daher nicht, daß eine vollständige Umsetzung des CrJ_2 zu CrJ_3 bisher nicht erreicht werden konnte.

Zur Sicherung der Beobachtungen von HEIN und WINTNER-HÖLDER haben wir die Darstellung von Chrom(II)-jodid noch ein-

¹⁾ F. HEIN u. J. WINTNER-HÖLDER, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 81. In der Hand- und Lehrbuchliteratur ist diese Untersuchung auffälligerweise kaum berücksichtigt worden, indem noch in neuester Zeit mehrfach ältere, durch diese Mitteilung überholte Angaben von W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924), 134 übernommen werden; man vgl. z. B. H. REMY, Lehrbuch der anorg. Chemie, 2./3. Aufl. (1942), Bd. II, S. 130 u. 137 und GMELIN, 8. Aufl., Bd. 8 (Jod), S. 378 u. 380.

²⁾ K. JELLINEK u. K. KOOP, Z. physik. Chem., Abt. A **145** (1929), 311.

³⁾ F. HEIN u. J. WINTNER-HÖLDER, Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931), 314

mal genauer untersucht. Wir haben dabei die früher erhaltenen Ergebnisse in jeder Weise bestätigen können: Bei Temperaturen über Rotglut bildet sich aus Chrom und Jod nur Chrom(II)-jodid, das durch eine Art Temperung in zum Teil zentimeterlangen, braunroten, oft verzweigten Blättchen von schönem Oberflächenglanz gewonnen wurde. Die Analyse ergab im Mittel 83,10% Jod und 16,96% Chrom statt der für CrJ_2 berechneten Werte 83,01 und 16,99%. Ferner wurde bestätigt, daß sich CrJ_2 beim Nachjodieren bei milden Temperaturen (300°) in CrJ_3 -reiche, schwarze Produkte überführen läßt.

Über die Eigenschaften des Chrom(II)-jodids stellten wir fest, daß sich die Präparate an der Luft, zumal an feuchter, äußerst rasch veränderten und schließlich zu einer grünen Lösung zerflossen; beim Eintragen in völlig luftfreies Wasser löste es sich mit hellblauer Farbe auf.

Die Dichte bestimmten wir pyknometrisch mit Xylol als Sperrflüssigkeit zu $d_4^{20} = 5,02_3$; dieser Wert liegt etwas niedriger als der Wert 5,196, den BILTZ und BIRK früher an einem sicherlich weniger gut definierten Präparat gemessen hatten. Das Molvolumen des CrJ_2 beträgt demnach $60,9 \text{ cm}^3$. Mit diesem Wert wird die Kurve der Molvolumina der Dijodide der der Dibromide ähnlicher¹⁾.

Auffällig ist die braune Farbe des Chrom(II)-jodids; sie steht in auffälligem Gegensatz zu der Farblosigkeit des Chlorids und Bromids. Die naheliegende Annahme, daß es sich um gelöstes oder adsorbiertes Jod handeln könne, haben HEIN und WINTNER-HÖLDER bereits durch Reduktionsversuche mit Wasserstoff widerlegt, bei denen bei 400 bzw. 500° eine Abgabe von Jod nicht stattfand. Es erschien jedoch wünschenswert, diesen Beweis noch auf einem unabhängigen Wege zu führen. Wir untersuchten daher die Einwirkung von Quecksilberdampf auf CrJ_2 bei 500° . Dabei war weder eine Veränderung des Quecksilbers noch des Chrom(II)-jodids zu bemerken; das CrJ_2 sublimierte zum Teil und schlug sich als sehr feinverteilter und daher etwas hellerfarbiger Sublimatanflug nieder. HgJ_2 wurde dabei nicht gebildet. Demnach muß das Braunrot des CrJ_2 wirklich Farbe und nicht Färbung sein. Erst bei 600° zeigte sich etwas HgJ_2 ; gleichzeitig trat aber auch ein Spiegel von Chrommetall auf. Hier hat also eine Reduktion des CrJ_2 zum Metall stattgefunden.

¹⁾ Vgl. dazu W. KLEMM u. L. GRIMM, Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942), 198.

Versuche

Darstellung und Eigenschaften von Chrom(II)-jodid

Ausgangsstoffe. Chrom: Zur Verwendung gelangte Elektrolytchrom¹⁾, das für den Versuch zu Hirsekorngröße zerkleinert wurde. — **Jod:** Jod (D. A.-B. 6, Fa. Schering A. G.) wurde in Portionen zu je etwa 5 g mit einer Spatelspitze voll analysenreinem Kaliumjodid verrieben und dann in einer aus Abb. 1 ersichtlichen Apparatur sublimiert. Das Jod schied sich dabei am unteren Ende des mittels eines eingefetteten Normalschliffes eingesetzten (innen-gekühlten) Zapfens in zum Teil mehrere Zentimeter langen Kristallen ab. Es wurde dann zu einem Pulver zerrieben und über analysenreinem Phosphor(V)-oxyd aufbewahrt.

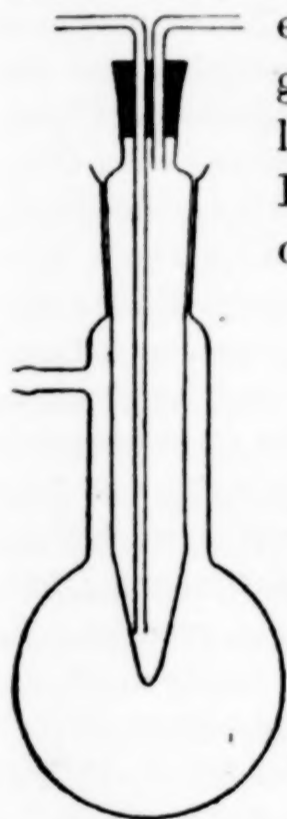


Abb. 1. Jodsublimationskolben

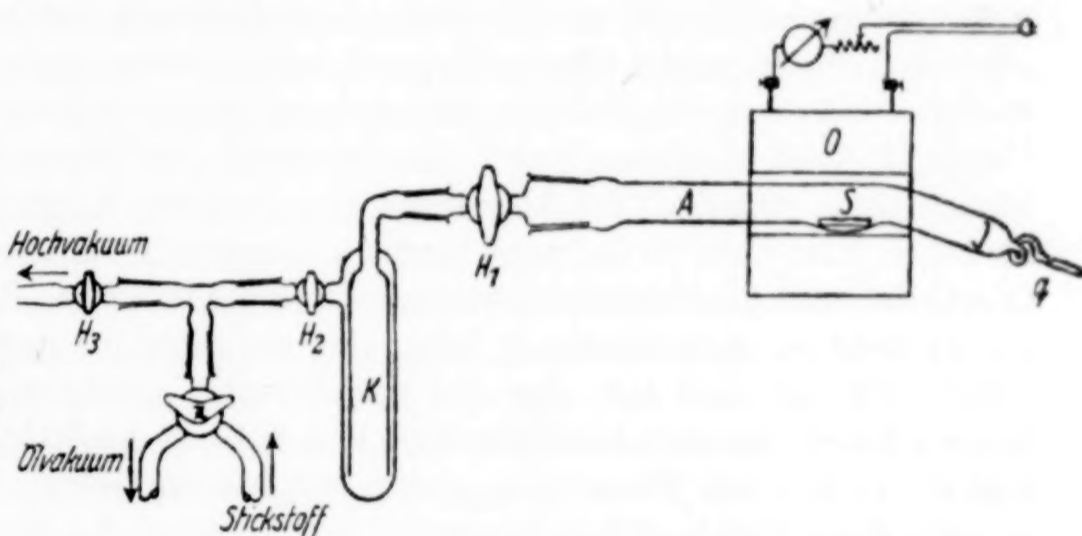


Abb. 2
Versuchsanordnung zur Darstellung von Chrom(II)-jodid

Versuchsanordnung. Nach eigenen, auf den Befunden von I. WINTNER-HÖLDER fußenden Erfahrungen bewährte sich am besten die in Abb. 2 dargestellte Versuchsanordnung.

Das eigentliche Reaktionsrohr *A* war aus Quarzglas gefertigt und hatte bei einer Gesamtlänge von etwa 56 cm eine lichte Weite von 2, an der Ausbuchtung 2,5 cm. Das Rohr endete rechts in eine bei *q* etwas verjüngte Quarzkapillarspirale und war auf der entgegengesetzten Seite über einen breiten Normalschliff²⁾ durch den Hahn *H*₁ abschließbar. Die Ableitung der Kühlfalle führte über Hahn *H*₂ einmal (unter Zwischenschaltung von Hahn *H*₃) zum Hochvakuumumpenaggregat, zum andern über den Zweiwegehahn *Z* je zur Stickstoff- oder zur Ölvakuumleitung.

¹⁾ Das Elektrolytchrom wurde nach einer von Herrn Doz. Dr. phil. habil. L. WOLF angegebenen Vorschrift im hiesigen Institut hergestellt.

²⁾ Den Glas(kern)schliff setzten wir in den Quarz(mantel)schliff mittels Picein ein.

Zur Beheizung des Quarzrohres an der jeweils gewünschten Stelle bedienten wir uns eines von G. BÄHR gebauten Widerstandröhrenofens O^1).

Ausführung: Zuerst brachte man eine Spur feinstgepulvertes Chrom in das äußerste Ende der Kapillarspirale, sodann die um 10% höher als für Chrom(II)-jodid berechnete Menge Jod in das etwas nach unten geneigte Rohrende J . An die nach unten ausgebuchtete Stelle des Quarzrohres kam ein Porzellanschiffchen S mit dem Chrom²). Nun kühlte man die Falle K auf -80° ab³) und evakuierte (bei geschlossenem Hahn Z) die Apparatur auf $< 0,001$ mm Hg. Dann wurde das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben, von neuem evakuiert und dies 3—4 mal wiederholt. Nach dem Absperren bei H_1 erhitzen wir das Chrompulver in der Spirale mit dem Teclubrenner auf helle Rotglut, um die letzten Sauerstoffspuren zu binden. Darauf wurde der Röhrenofen über die Stelle S^4) geschoben und das Chrom⁵) auf $700\text{—}850^\circ$ erhitzt. In dem Maße, wie das Jod nun langsam zum Chrom hin diffundierte, bildete sich Chrom(II)-jodid und setzte sich beiderseits der Ofenöffnungen in Form eines „Kristalldickichtes“ fest. Die blättchen- bis nadelförmigen, rotbraun- bis jodfarbigen Kristalle bildeten sich bei dieser langsamen Entstehungsweise sehr schön aus. Zu Beginn der Jodierung trat regelmäßig ein tief-schwarzer, flüchtiger als Chrom(II)-jodid erscheinender Anflug an den kälteren Stellen des Rohres auf, der sich beim höheren Erhitzen unter Jodabspaltung in Chrom(II)-jodid überführen ließ⁶). Das Chrom(II)-jodid selbst ist nicht besonders leichtflüchtig, ging doch die Ablagerung der gebildeten Kristalle rechts und links höchstens 2 cm über die Heizzone hinaus⁷). Durch allmähliches Weiterrücken des Ofens trieb man die Kristallabscheidungen von der Stelle, wo das Chrom lag, fort, um sie nicht zu dicht werden zu lassen und um Platz für neue zu schaffen. So wurde nach und nach fast alles Jod aufgebraucht; gleichzeitig wurde durch das lange Erhitzen eine Art Umsublimation und dadurch Ausbildung schöner Einzelkristalle erzielt. Die Dauer einer solchen Präparation beläuft sich auf 8—14 Tage — nach dieser Zeit fand sich bei einem Einsatz von 4—5 g Chrom am Boden des Schiffchens stets noch etwas unangegriffenes Metall, weil das Absublimieren des Chrom(II)-jodids aus der (schützenden) Schmelze eben nicht [sehr rasch er-

¹) Einige Erfahrungen, die wir beim Bau und Betrieb solcher Öfen gemacht haben, finden sich in der Dissertation von G. BÄHR, Leipzig 1939, S. 57.

²) Mehr als 6—7 g Chrom anzusetzen ist nicht ratsam, um den Versuch nicht zu lange auszudehnen.

³) Die Kühlfalle sollte verhindern, daß Joddämpfe während des Evakuierens in die Hochvakuumpumpe gelangen.

⁴) Zu beiden Seiten der Ofenöffnungen verhinderten Asbestpappen (in der Abbildung weggelassen) eine unerwünschte Wärmeabstrahlung.

⁵) Das Jod mit der Fächelflamme über das erhitzte Chrom zu treiben, wie I. WINTNER-HÖLDER angibt, war nicht von Vorteil, weil das Jod in der heißen Zone zu stark in Bewegung kommt und so zu weit nach dem Schliff des Quarzrohres gelangt, von wo es nur schwierig wieder zurückzufächeln ist.

⁶) Dieses feinteilige, tiefschwarze Sublimat besteht zum größten Teile aus Chrom(III)-jodid, wie FR. HEIN und I. WINTNER-HÖLDER gezeigt haben.

⁷) Beim Entfernen des Ofens war in dem Porzellanschiffchen eine Chrom(II)-jodidschmelze zu sehen, die alsbald kristallinisch erstarrte [Chrom(II)-jodid schmilzt nach HEIN und HÖLDER im Intervall $790\text{—}795^\circ$].

folgte¹⁾. Nachdem die Jodierung so weit als möglich fortgeschritten war, mußte vor dem Ausbringen des Chrom(II)-jodids das überschüssige Jod entfernt werden. Zu diesem Zweck öffnete man den Reaktionsraum zur Hochvakuumleitung, wie zu Beginn des Versuches unter Zwischenschaltung der auf -80° gehaltenen Kühlfalle. Unter dauerndem Abpumpen wurde das Jod vorsichtig mit der Fächelflamme ($250-300^{\circ}$) aus dem Reaktionsrohr vertrieben²⁾. Nach restlosem Entfernen des Jodes wurde das Abpumpen bis zum völligen Erkalten des Quarzrohres fortgesetzt und dann die Apparatur bei H_1 abgeschlossen.

Ausbringen des Chrom(II)-jodids: Das Herausholen des Chrom(II)-jodids aus dem Reaktionsrohr erfordert große Sorgfalt, denn die Verbindung ist wie gesagt,

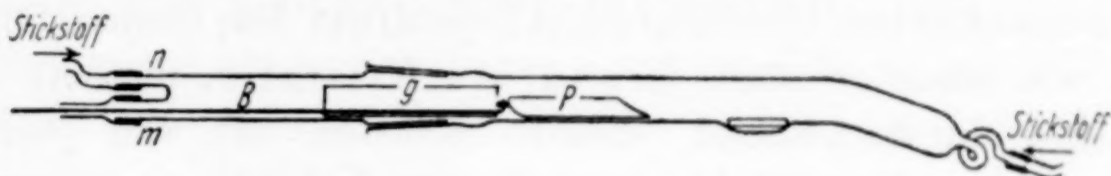


Abb. 3. Zur Isolierung des Chrom(II)-jodids

in höchstem Maße luft- und feuchtigkeitsempfindlich und ist zudem ein fester Stoff mit relativ großer Oberfläche. Am sichersten kam man auf folgende Weise zum Ziele: Durch H_1 wurde das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben und die Apparatur unter Stickstoffüberdruck gesetzt. Dann brach man bei q die Quarzkapillare auf und schloß diese Öffnung an eine weitere Stickstoffleitung an. Jetzt wurde der Schliff mit H_1 entfernt und an seine Stelle, wie Abb. 3 zeigt, das gleichfalls von Stickstoff durchströmte Hilfsrohr B gebracht.³⁾ Dieses Hilfsrohr trug am einen Ende denselben Normalschliff wie H_1 — am anderen Ende zwei kurze Ansätze n und m ; durch n strömte Stickstoff herein, durch m führte man einen langen Glasstab, der am vorderen Ende zu einem Häkchen gebogen war, ein. An diesem Häkchen hing ein größeres, vorn scharfkantig abgebrochenes Porzellanschiffchen P ³⁾. Es wurde nun — immer bei kräftig strömendem Stickstoff — dieser „Bagger“ ruckartig durch die lockeren Kristallaggregate gestoßen, wobei diese größtenteils in das Schiffchen fielen, was durch sanftes Neigen und Beklopfen des Quarzrohres befördert wurde. Das beladene Schiffchen zog man nun in das Hilfsrohr zurück, entfernte dieses rasch vom Quarzrohr und verschloß es mit einer Schliffklappe. Zum Schluß führte man das Schiffchen mit dem Chrom(II)-jodid in ein als Aufbewahrungsgefäß

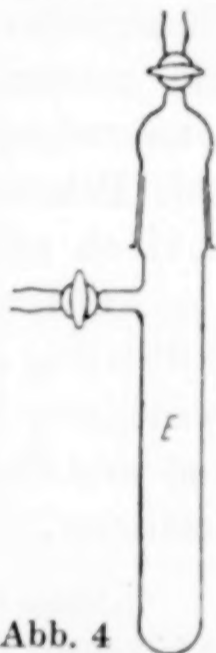


Abb. 4
Aufbewahrungsgefäß

¹⁾ Das Wegsublimieren etwa durch Temperaturerhöhung beschleunigen zu wollen, empfiehlt sich nicht; die entstehenden Sublimate werden dann so dicht, daß das Rohr verstopft werden kann.

²⁾ Die restlose Entfernung des Jodes ist daran zu erkennen, daß nach dem Abkühlen in den kälteren Apparaturteilen keine Jodkristalle mehr auftreten.

³⁾ Dieses Porzellanschiffchen ist zweckmäßig so bemessen, daß es eben in das Quarzrohr hineinpaßt, jedenfalls mit seinen Wandungen die Quarzrohrinnenwand berührt. Von Vorteil ist es ferner, an der Schliffzone das Schiffchen durch ein Glasrohr g hindurchzuführen, um eine etwaige Verunreinigung durch Piceinspuren zu vermeiden.

dienendes Schliffrohr (Abb. 4) über, das zur Vorsicht noch mehrmals evakuiert und schließlich mit Stickstoff (unter geringem Überdruck) gefüllt wurde.

Es möge noch erwähnt werden, daß bei der Darstellung von Chrom(II)-jodid in der Kühlfalle außer Jod stets wenige Tropfen eines tiefdunkelroten Öles zu finden waren. Da diese Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser stark sauer reagierte und es nicht gelang, einen nicht flüchtigen Eindampfrückstand daraus zu erzielen, wird es sich um Trijodwasserstoffsäure gehandelt haben. Elektrolyt-Chrom enthält ja meist von der Darstellung her ein wenig Wasserstoff, und unter den Versuchsbedingungen war die Bildung von Jodwasserstoff, der sich in der Kühlfalle mit weiterem Jod vereinigt haben kann, durchaus möglich¹⁾.

Eigenschaften des Chrom(II)-jodids: Das Chrom(II)-jodid bildet, wie schon erwähnt, braunrote Kristalle, dünnere Blättchen sind durchscheinend, dickere Krusten oft von jodähnlicher Farbe. Für die Abwesenheit von Jod gibt es einige deutliche Kriterien: 1. Im Ölbad im Hochvakuum auf 200° erhitzt, gibt das Präparat nicht die geringsten Mengen violetter Dämpfe ab; 2. beim Einbringen in wasserfreies Xylol oder Chloroform bleiben diese Flüssigkeiten, die selbstverständlich vollkommen luft- und alkoholfrei sein müssen, völlig farblos; 3. das Schliffdichtungsfett des Aufbewahrungsgefäßes bleibt gänzlich farblos²⁾. Bei Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop erweist sich das Chrom(II)-jodid als optisch anisotrop³⁾.

Analyse: Zur Analyse entnahm man dem Vorratsgefäß im Stickstoffstrom mit der Wägesonde geeignete Mengen, die in schwach mit verdünnter Schwefelsäure⁴⁾ angesäuertem Wasser aufgelöst wurden⁵⁾. Jod- und Chromion wurden nach den üblichen Verfahren gravimetrisch bestimmt.

¹⁾ Diese Kondensate wurden jedesmal auf Chromgehalt geprüft, doch gelang es in keinem Falle, einen solchen mit Sicherheit nachzuweisen.

²⁾ Blindversuche zeigten, daß die Braunfärbung des Fettes schon bei Anwesenheit sehr kleiner Jodmengen deutlich auftritt.

³⁾ Zu dem Zwecke wurden einige CrJ_2 -Kriställchen auf dem Objektträger in Xylol immerniert.

⁴⁾ Beim Auflösen in Wasser allein ist Vorsicht geboten, denn die Erwärmung bei dem unter Oxydation verlaufendem Lösungsvorgang führt zu Hydrolyse und merklicher Jodabscheidung (die grünen Schmierer, zu denen CrJ_2 zerfließt, riechen deutlich nach Jod!). Sofortiger Zusatz von Salpetersäure (auch von verdünnter!) wirkt im gleichen Sinne schädlich. Wollte man das Auftreten freien Jodes durch Schwefligsäurezusatz unterbinden, so tritt eine interessante Komplikation ein: Schwefligsäure wird, wie wir fanden, von Chrom(II)-jodid zum Teil bis zu Schwefelwasserstoff reduziert; bei späterer Silbernitratzugabe zwecks Jodbestimmung bekommt man dann dunkles, durch Silbersulfid verunreinigtes Silberjodid und demzufolge zu hohe Jodwerte.

⁵⁾ Die Auflösung erfolgte dabei ohne jeglichen Rest.

Jod: 0,1356 g Subst.: 0,2064 g AgJ; 0,2236 g Subst.: 0,3438 g AgJ; 0,1994 g Subst.: 0,3062 g AgJ.

Gef. 83,22 83,10 82,98% Jod Ber. 83,01% Jod

Chrom: 0,1356 g Subst.: 0,0338 g Cr₂O₃; 0,2236 g Subst.: 0,0552 g Cr₂O₃; 0,1102 g Subst.: 0,0273 g Cr₂O₃.

Gef. 17,04 16,89 16,94% Chrom Ber. 16,99% Chrom

Dichtemessung

Die Dichte des Chrom(II)-jodids ermittelten wir nach einer Pyknometermethode in Anlehnung an die von W. KLEMM, W. TILK und S. v. MÜLLENHEIM¹⁾ beschriebene Anordnung zur Dichtebestimmung an festen, luftempfindlichen Stoffen.

Die von uns getroffene Versuchsanordnung zeigt Abb. 5: Der Kolben *K* enthielt das als Sperrflüssigkeit dienende Xylol²⁾. Das Pyknometer *P*³⁾ war über ein Schliffzwischenstück an den Kühlervorstoß *V* angesetzt. Der Auslauf dieses Vorstoßes endete als Kapillare kurz oberhalb der Pyknometermarke. Zu beiden Seiten konnte die Gesamtapparatur über die Zweiwegehähne (*Z*₁ bzw. *Z*₂) evakuiert bzw. mit Stickstoff gefüllt werden⁴⁾. Es kam vor allem darauf an, Meßfehler durch Gasblasen, die den Gefäßwandungen

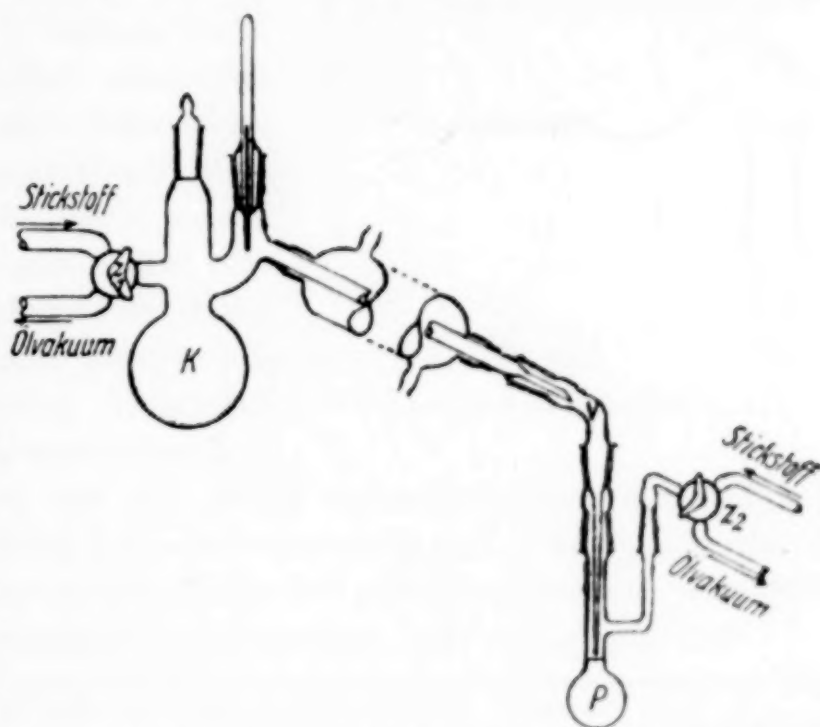


Abb. 5. Zur Dichtebestimmung von Chrom(II)-jodid

oder der zu messenden Substanz anhaften, zu vermeiden, weshalb das Xylol im Hochvakuum in das Pyknometer eindestilliert wurde.

¹⁾ W. KLEMM, W. TILK u. S. v. MÜLLENHEIM, Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928), 1 ff.

²⁾ Wir gingen von Xylol (D. A.-B. 6) aus, das einige Male über Natrium im Stickstoffstrom destilliert wurde.

³⁾ Das Pyknometer faßte bis zur Marke genau 5 cm³. Nach der reichsamtlichen Eichung wogen wir es noch mit reinstem Quecksilber aus, wobei eine für die angestrebte Meßgenauigkeit belangvolle Abweichung vom Sollvolumen nicht festzustellen war.

⁴⁾ Sämtliche Teile der Apparatur waren durch zuverlässige Normalschliffe miteinander verbunden; diese Schliffe dichteten wir mit Xylol. Die Schliffe des Pyknometers blieben selbstverständlich ungedichtet.

Ausführung der Messungen

a) Dichte des Xylols (gemessen bei $20^{\circ} \pm 0,2$). Nach dem Einfüllen des Xylols und einiger Stücke blanken Natriums in den Kolben *K* ließen wir Stickstoff von *Z*₁ aus durch die Apparatur strömen. Nach dem Abschließen bei *Z*₁ wurde *K* auf -80° abgekühlt. Durch *Z*₂ evakuierte man jetzt die Apparatur, entfernte allmählich die Kühlung und destillierte unter gelindem Erwärmen (elektrische Heizplatte!) Xylol in das Pyknometer bis kurz unterhalb der Marke. Dann brachten wir das Pyknometer in den Thermostaten¹⁾, füllten mit einer Kapillarpipette Xylol derselben Temperatur bis zur Marke auf und wogen schließlich. Als mittlere Dichte verschiedener Xylolfractionen erhielten wir so $d_4^{20} = 0,861_4$.

b) Dichte des Chrom(II)-jodids (bei $20^{\circ} \pm 0,2$). Das Beschicken des Pyknometers mit der Einwaage geschah folgendermaßen: Bei Stickstoffüberdruck entfernte man die Schliffkappe des Vorratsgefäßes mit dem Chrom(II)-jodid und vertauschte sie mit dem aus Abb. 6 ersichtlichen Zwischenstück *S*, das innen einen

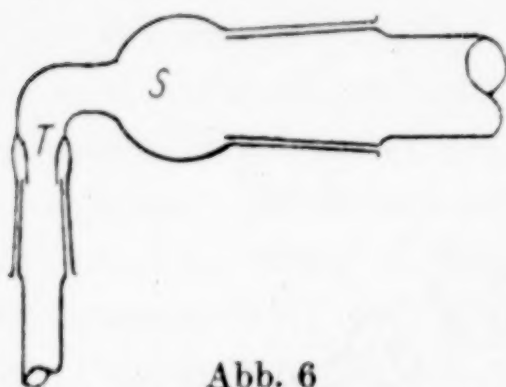


Abb. 6

Einfüllzwischenstück

in das angesetzte Pyknometer passenden Trichteransatz *T* enthielt. Etwaige im Pyknometerhals haftengebliebene kleine CrJ_2 -Kristalle stieß man nachträglich mit einem Glasstab (Beobachtung mit der Lupe!) unter die Marke hinab. Alle diese Operationen führten wir, wie nochmals bemerkt sei, unter Durchleiten eines kräftigen Stickstoffstromes durch die vorher mehrfach evakuierte und mit Stickstoff gefüllte Apparatur durch. Beim Aufdestillieren des Xylols auf das Chrom(II)-

jodid verfuhr man in gleicher Weise, wie dies bei der Xylol-Dichtebestimmung beschrieben wurde. Das über dem Chrom(II)-jodid befindliche Xylol blieb völlig farblos — ein Zeichen dafür, daß die Einwaage kein anhaftendes Jod enthielt²⁾.

Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

Einwaage in g	Sperr- flüssig- keit	Dichte der Sperr- flüssigkeit	Gewicht der verdrängten Sperrflüssigk.	Dichte d. CrJ_2 gefunden	Nach d. Messung gef.	
					J in %	Cr in %
0,4043	Xylol	0,861 ₄	0,0693	5,02 ₅	83,43	16,94
0,7463	„	0,861 ₄	0,1280	5,02 ₂	82,79	16,83
0,1924	„	0,861 ₄	0,0330	5,02	83,26	17,00
d_4^{20} von CrJ_2 im Mittel: 5,02 ₃ .					—	—

¹⁾ In den Wasserthermostaten war ein Gefäß mit reinem Quecksilber eingehängt, um das Pyknometer vor Benetzung mit Wasser (dessen restlose Entfernung ein unnötig langes Berühren des Pyknometers mit sich bringt) zu bewahren. An völlig fettfreien Glasoberflächen haften keine Quecksilbertröpfchen.

²⁾ Nach mehrtägigem Stehen im direkten Tageslicht begann das Xylol sich zu röten — ob diese Jodabscheidung durch das Licht oder durch angezogene Feuchtigkeit (das Pyknometer war geschlossen!) hervorgerufen wurde, ließ sich noch nicht entscheiden.

Zur Sicherheit wurden die Proben, an denen die Dichtebestimmungen ausgeführt worden waren, nach beendeter Messung analysiert¹⁾. Die Analysenwerte finden sich in vorstehender Tabelle. Aus ihr geht hervor, daß das Chrom(II)-jodid während der Dichtebestimmungen keinerlei Veränderungen erlitten hatte.

Entjodungsversuche am Chrom(II)-jodid im Hochvakuum mit Quecksilber

Versuchsanordnung: Diese Versuche führten wir in einem Rohr aus Jenaer Glas, wie es Abb. 7 zeigt, aus. Das Rohr, an einer Seite durch eine breite Normalschliffkappe mit Hahn abgeschlossen, trug auf der Gegenseite zwei kurze Ansätze; q war in der angegebenen Weise leicht gebogen. In die Biegung füllten wir einige Gramm reinstes Quecksilber. Durch die Öffnung p wurde mittels eines Glasstabhakens aus dem Vorratsgefäß ein Schiffchen s mit Chrom(II)-jodid

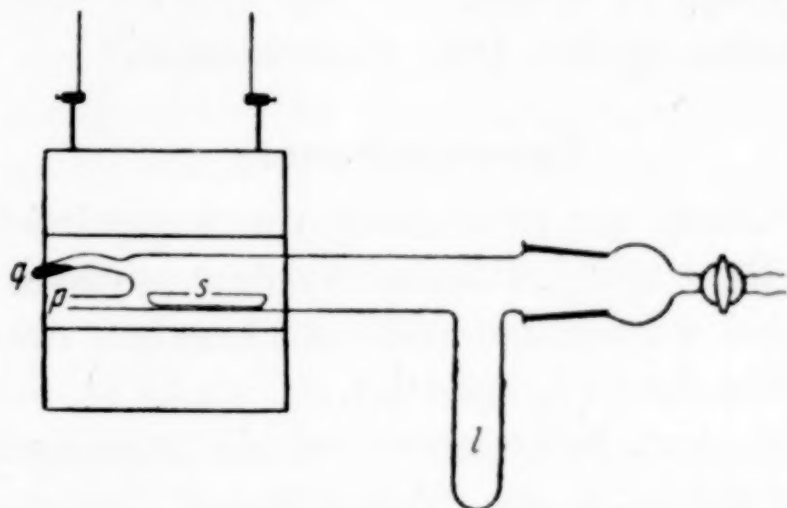


Abb. 7. Versuchsanordnung zur Entjodung von Chrom(II)-jodid im strömenden Stickstoff in das Rohr gezogen und hernach p zugeschmolzen²⁾. Der Ansatz l hatte den Zweck, nach beendetem Versuch das Quecksilber mit Hilfe flüssiger Luft zu kondensieren.

Ausführung und Ergebnisse: Das mit dem Chrom(II)-jodid und Quecksilber unter Stickstoff beschickte Rohr³⁾ evakuierten wir auf $< 0,0001$ mm Hg. Dann schoben wir den Röhrenofen über die CrJ_2 -Zone und heizten zunächst auf 260° an. Bei dieser Temperatur ließ sich überhaupt keine Veränderung erkennen; das Quecksilber destillierte wirkungslos über das Chrom(II)-jodid hinweg. Bei Tem-

¹⁾ Zu dem Zwecke goß man das Xylol ab und spülte mit Alkohol, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt waren, nach, wobei das Chrom(II)-jodid mit grüner Farbe vollständig in Lösung ging. In dieser Lösung führten wir in üblicher Weise die Analysen durch.

²⁾ Das Schiffchen wurde so weit nach den Ansätzen zu gerückt, daß mit dem Chrom(II)-jodid zugleich das Quecksilber beheizt werden konnte.

³⁾ Den Schliff dichteten wir mit Picein.

peraturen von etwa 420° ab trat eine sehr spärliche Sublimation von Chrom(II)-jodid ein, die recht lange Zeit brauchte. Eine Abscheidung von Quecksilberjodid war ebensowenig zu beobachten wie eine Veränderung im Aussehen des Chrom(II)-jodids (lediglich der sublimierte Anteil war infolge der feinen Verteilung etwas hellerfarbig); die Quecksilberoberfläche blieb auch nach dem Erkalten vollkommen spiegelblank. Selbst bei 500° war von einer chemischen Einwirkung des Quecksilbers nichts zu erkennen, einzig eine rein mechanische Zerkümmerung größerer Chrom(II)-jodidkristalle hatte stattgefunden.

In einem Falle erhitzen wir nach längerer Versuchsdauer bei über 600° und konnten auch tatsächlich eine Bildung von Quecksilberjodid feststellen. Gleichzeitig aber hatte sich metallisches Chrom in Form eines mattglänzenden Spiegels an der Glaswandung abgeschieden¹⁾.

Diese Versuche wurden 1938 abgeschlossen.

Zusammenfassung

1. Das Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem Chrom(II)-jodid nach FR. HEIN und I. HÖLDER wurde versuchstechnisch weiter ausgebaut. Dabei wurden die früheren Angaben über Darstellung und Eigenschaften des CrJ_2 bestätigt.

2. Die nach einer Pyknometermethode vorgenommene Dichtebestimmung bei 20° ergab den Wert $5,02_3$.

3. Am Chrom(II)-jodid im Hochvakuum mittels Quecksilber ausgeführte Entjodungsversuche erwiesen, daß die Farbe des CrJ_2 nicht auf eingeschlossenes Jod zurückzuführen ist.

¹⁾ Dieser Metallspiegel löste sich in Salzsäure mit grüner Farbe unter Wasserstoffentwicklung.

Leipzig und Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1943

Das Element 93 und seine Stellung im periodischen System

Von KURT STARKE

1. Auffindung und Eigenschaften des Elements 93

Nachdem durch die Aufstellung des periodischen Systems und vor allem des MOSELEY'schen Gesetzes das Vorhandensein oder wenigstens die mögliche Existenz von mindestens 92 Elementen gesichert war, hat außer der Suche nach den noch nicht entdeckten Elementen die Chemiker immer wieder die Frage beschäftigt, ob auch jenseits der durch das letzte bekannte Element, das Uran, gegebenen Grenze Elemente existenzfähig und aufzufinden sind. So wurden mehrere Versuche unternommen, das nächstfolgende Element 93 aus Mineralien anzureichern oder wenigstens in ihnen nachzuweisen¹⁾. Unabhängig davon ergab sich im Laufe der Entwicklung der künstlichen Radioaktivität die Möglichkeit der künstlichen Erzeugung von Isotopen der gesuchten Elemente. Entscheidend war hierfür die Entdeckung FERMIS, daß Atomarten zahlreicher Elemente ein Neutron anlagern unter Bildung eines β -strahlenden radioaktiven Isotops, das bei seinem Zerfall wegen der damit verbundenen Erhöhung der Kernladung in ein Isotop des im periodischen System folgenden Elements übergehen muß.

Die eingehende Untersuchung der Neutronenanlagerung beim Uran durch HAHN, MEITNER und STRASSMANN u. a. führte zunächst zu der überraschenden Entdeckung der Kernspaltung²⁾, obwohl ein auf dem genannten normalen Wege entstehendes, β -strahlendes Uranisotop (mit der Halbwertszeit von 23 m) schon frühzeitig aufgefunden worden war³⁾. Es entsteht, wie später festgestellt wurde, aus dem schwereren der beiden, in der Hauptsache vorhandenen Uran-

¹⁾ Vgl. dazu: H. HULUBEI u. Y. CAUCHOIS, Compt. rend. 207 (1938), 333; 209 (1939), 476 und weitere dort genannte Arbeiten.

²⁾ O. HAHN u. F. STRASSMANN, Naturwiss. 27 (1939), 89. Zusammenfassender Bericht: F. STRASSMANN, Angew. Chem. 54 (1941), 249.

³⁾ O. HAHN, L. MEITNER u. F. STRASSMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936), 905.

isotope $^{235}_{92}\text{U}$ und $^{238}_{92}\text{U}$. Die Schwierigkeit der Auffindung eines aus der künstlichen Atomart entstehenden Isotops des Elements 93 lag zum Teil an der unerwarteten Bildung zahlreicher, chemisch verschiedener radioaktiver Atomarten bei der Spaltung des leichteren Isotops $^{235}_{92}\text{U}$ durch die Neutronen. Vor allem aber verhinderte die geringe Energie der vom gesuchten Folgeprodukt ausgesandten Teilchen seine frühzeitige Auffindung, da seine Strahlung durch die der sich dauernd nachbildenden natürlichen Folgeprodukte des Urans, UX_1 und UX_2 , vollkommen überdeckt wurde. Solange in Unkenntnis der chemischen Eigenschaften des gesuchten Elements keine direkte Abscheidung möglich war, bestand also die Aufgabe, die Intensitäten der konkurrierenden Strahlungen in ein günstiges Verhältnis zu setzen. Dies war einerseits durch Anwendung einer Neutronenquelle von ganz beträchtlicher Stärke möglich, indem so die spezifische künstliche Aktivität des bestrahlten Uranpräparats erhöht wurde. Eine andere, experimentell schwierigere Möglichkeit bestand darin, nach der Bestrahlung die Muttersubstanz des gesuchten Elements von dem anderen, die störenden Folgeprodukte liefernden Uranisotop zu trennen oder sie wenigstens ihm gegenüber in gewissem Maße anzureichern¹⁾. Beide Möglichkeiten wurden experimentell verwirklicht und führten zur Abtrennung einer radioaktiven Substanz von 2,3 *d*-Halbwertszeit. Der erstgenannte Weg wurde durch McMILLAN und ABELSON²⁾ eingeschlagen unter Verwendung eines Zyklotrons und ganz geringer Uranmengen, der zweite etwas später von STARKE³⁾ durch Bestrahlung größerer Uranmengen und mit Hilfe eines besonderen ausgearbeiteten Verfahrens zur Trennung der betreffenden Isotope. Aus welchen Gründen geschlossen werden muß, daß die genannte radioaktive Atomart ein Isotop des Elements 93 darstellt, braucht hier nicht im einzelnen erörtert zu werden, da dies schon an anderer Stelle³⁾ ausführlich geschehen ist.

Über die physikalischen Eigenschaften der als Element 93 bezeichneten Atomart bzw. ihres Kerns ist in diesem Zusammenhang ebenfalls nicht zu berichten⁴⁾. Die chemischen Eigenschaften sind zuerst von McMILLAN und ABELSON²⁾ und danach eingehender von STRASSMANN und HAHN⁵⁾ untersucht worden. Es ergab sich die

¹⁾ Bericht über geeignete Verfahren: K. STARKE, Physik. Z. **42** (1941), 184.

²⁾ E. McMILLAN u. Ph. H. ABELSON, Physic. Rev. **57** (1940), 1185.

³⁾ K. STARKE, Naturwiss. **30** (1942), 107, 577.

⁴⁾ Außer den Angaben in den genannten Arbeiten sind noch einige über das von HELMHOLTZ gemessene β -Spektrum von G. T. SEABORG, Chem. Rev. **22** (1940), 269 angeführt.

⁵⁾ F. STRASSMANN u. O. HAHN, Naturwiss. **30** (1942), 256.

zunächst überraschende Feststellung, daß das Element 93 sich in seinen Reaktionen nicht wie das in der 7. Spalte des periodischen Systems stehende Rhenium verhält, sondern ganz beträchtliche Ähnlichkeit mit dem Uran aufweist. Dadurch werden zahlreiche vergebliche Versuche verständlich, das gesuchte Element durch Re-Fällungen abzutrennen. Aus den mit dem künstlich radioaktiven Isotop durchgeführten Reaktionen folgt, daß sich das Element 93 dem Uran sehr ähnlich verhält, sofern sich beide Elemente in der gleichen Oxydationsstufe befinden. Ein deutlicher Unterschied besteht darin, daß im Gegensatz zum Uran das Element 93 vierwertig am beständigsten ist und nicht schon durch den Luftsauerstoff, sondern erst durch stärkere Oxydationsmittel in den sechswertigen Zustand übergeführt werden kann. Darüber hinaus sind auch charakteristische Unterschiede in einzelnen Reaktionen, insbesondere in der vierwertigen Oxydationsstufe, aufgefunden worden. Die dennoch sehr beträchtliche Ähnlichkeit zwischen den beiden benachbarten Elementen erinnert sehr an das Verhalten der seltenen Erden. Daher ist auch von McMILLAN und ABELSON sofort die Vermutung ausgesprochen worden, daß mit dem Uran eine den Lanthaniden analoge Gruppe voneinander ähnlichen Elementen beginnt, von der allerdings nur die am Beginn stehenden Vertreter bekannt sind. Diese Annahme ist nun durchaus nicht neu, sondern ist bereits aus anderen Beobachtungen hervorgegangen. Durch die Auffindung des Elements 93 gewinnen diese wieder an Interesse.

2. Die Einordnung des Elements 93 in das periodische System

Aus den Gesetzmäßigkeiten im Bau der Atomhülle war zunächst theoretisch zu schließen, daß sich in der 7. Periode des Systems 32 Elemente befinden müßten. Vom chemischen Standpunkt aus waren unter diesen 14 einander sehr ähnliche Elemente zu erwarten. Entsprechend deutete BOHR¹⁾ in seinem Schema eine derartige Gruppe jenseits vom Uran an. Von SWINNE²⁾ wurde deren Stellung ausführlicher diskutiert, und die Möglichkeit des Beginns der Gruppe bei den noch bekannten Elementen nicht ausgeschlossen. Zur gleichen Zeit sprach V. M. GOLDSCHMIDT³⁾ kurz die Annahme aus, daß etwa

¹⁾ N. BOHR u. D. COSTER, Z. Physik 12 (1923), 342.

²⁾ R. SWINNE, Z. techn. Phys. 7 (1926), 166 u. 205.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente VII, (1926), 56.

beim Thorium eine der Lanthanidenkontraktion analoge Änderung der Atomdimensionen eintreten könnte.

Der erste Versuch, die erwarteten Anomalien genauer festzulegen, wurde von SUGIURA und UREY¹⁾ unternommen, und zwar auf quantentheoretischem Wege unter Auswertung der empirisch bekannten Röntgenterme. Während dabei das erste Auftreten von $4f$ -Elektronen in bester Übereinstimmung mit den chemischen Tatsachen beim Cer festgestellt werden konnte, waren nach den erhaltenen rechnerischen Ergebnissen $5f$ -Elektronen erst beim Element 95 zu erwarten. Ein etwas anderes Ergebnis erbrachten Berechnungen von WU und GOUDSMIT²⁾, die einige Jahre später auf rein quantenmechanischem Wege durchgeführt wurden. Die Rechnung erlaubte es zwar nicht zu entscheiden, ob schon im Uran das $5f$ -Niveau durch ein Elektron besetzt ist. Beim Element 93 sollte dies jedoch sicher der Fall sein. Demgegenüber werfen EPHRAIM und MEZENER³⁾ auf Grund experimenteller Ergebnisse über das Absorptionsspektrum von Uranverbindungen wieder die alte Frage auf, ob die vermutete Gruppe nicht bereits beim Thorium beginnt.

Nach der schon geschilderten Auffindung des Elements 93 und der Feststellung seiner uranähnlichen Eigenschaften ist noch eine Arbeit von GOEPPERT-MAYER⁴⁾ erschienen, nach der die Rechnung mit Hilfe der FERMI-Statistik den Beginn bei $Z = 91$ oder $Z = 92$ erwarten läßt. Ferner behandelt V. M. GOLDSCHMIDT⁵⁾ noch einmal ausführlich die Frage betreffs der Existenz einer Thoridengruppe. Endlich ist von BEDREAG⁶⁾ ein Versuch unternommen worden, die Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten von Thorium, Uran und Element 93 einerseits mit denen der seltenen Erden andererseits in Zusammenhang zu bringen.

Das Bild, das die genannten Arbeiten vermitteln, ist äußerst uneinheitlich. Immerhin treten daraus zwei Möglichkeiten deutlicher hervor, und zwar entweder der Existenz einer Thoriden- oder einer Uranidengruppe. Für die betreffenden Elemente stehen also die nachfolgenden Anordnungen der außerhalb der Radonkonfiguration vorhandenen Elektronen zur Diskussion:

¹⁾ Y. SUGIURA u. H. C. UREY, Danske Selsk. Skr. 7 (1926), Nr. 13, 16.

²⁾ TA-YOU WU u. S. GOUDSMIT, Physic. Rev. 43 (1933), 496; 44 (1933), 727.

³⁾ F. EPHRAIM u. M. MEZENER, Helv. chim. Acta 16 (1933), 1257.

⁴⁾ M. GOEPPERT-MAYER, Physic. Rev. 60 (1941), 184.

⁵⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Fra Fysikkens Verden, Jahrg. 3 (1942), H. 3.

⁶⁾ C. G. BEDREAG, Ann. Scient. de l'Univ. de Jassy 28 (1942), H. 1, 1.

	5f	6d und 7s		5f	6d und 7s
Th	—	4		—	4
Pa	1	4	oder	—	5
U	2	4	„	—	6
93	3	4	„	1	6
94	4	4	„	2	6

Beim Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Beobachtungen ist nun zu berücksichtigen, daß die Rechnungen mit Hilfe eines Atommodells durchgeführt sind, das außer den Elektronen abgeschlossener Niveaus (Radonkonfiguration) nur noch ein einziges Elektron enthält. Diesem Modell entsprechen z. B. bei den beiden Elementen Thorium und Uran nur die freien Ionen Th^{3+} und U^{5+} und die rechnerischen Ergebnisse sind streng genommen nur durch die Spektren von Th IV und U VI zu prüfen. Alle anderen Ionisierungsstufen bzw. die neutralen Atome enthalten mehrere Außenelektronen, deren wesentliche Wechselwirkung untereinander in der Rechnung nicht berücksichtigt ist. Eine experimentelle Aussage über diese Atome können aber die entsprechenden Spektren bieten. Alle anderen, um Teil schon genannten Beobachtungen, insbesondere die chemischen, sind an gebundenen Atomen angestellt worden, bei denen überdies noch der Einfluß der Elektronen benachbarter Atome beachtet werden muß. Die Besprechung aller vorliegenden, das Problem berührenden Ergebnisse wird daher am besten für freie und gebundene Atome oder Ionen gesondert durchgeführt. Auf diese Weise ist leichter festzustellen, ob die widersprechenden Beobachtungen etwa dadurch zustande kamen, daß *f*-Elektronen im freien Atom nicht auftreten, in den Atomen des Kristalls dagegen eine Rolle spielen.

Da bisher noch keine Auswertungen der naturgemäß äußerst komplizierten Bogen- und Funkenspektren des Urans vorliegen, können zur Frage nach der Elektronenanordnung des freien Atoms nur theoretische Überlegungen angeführt werden. Wie schon bemerkt, ergibt die Rechnung erst bei $Z = 93$ mit einiger Sicherheit die Bindung des 87. Elektrons in einer *f*-Bahn. Ein ähnliches Ergebnis erhält man für die neutralen Atome, wenn man versucht, ihre Elektronenanordnung mit Hilfe von Regeln zu interpolieren, die aus den anderen großen Perioden des Systems abgeleitet werden können¹⁾.

¹⁾ F. HUND, Linienspektren u. period. System der Elemente, J. Springer, Berlin 1927, S. 172f.

Danach zeichnen sich auch halbbesetzte Niveaus durch relativ große Stabilität aus¹⁾, was einer tiefen Lage der Terme, z. B. mit d^5 - oder f^7 -Konfiguration entspricht. Auch nach diesen Gesetzmäßigkeiten wäre frühestens bei $Z = 93$ $5f6d^57s$ als Grundterm möglich und erst bei $Z = 94$ $5f6d^57s^2$ mit einiger Sicherheit anzunehmen.

Von den Beobachtungen, die an Verbindungen in gelöstem oder festem Zustand angestellt und als Hinweis für die Existenz einer Thoridengruppe angeführt wurden, sei zunächst die Tatsache der voneinander nicht sehr verschiedenen Ionenradien von Th^{4+} (1,10 Å) und U^{4+} (1,05 Å) erwähnt²⁾. Eng damit verknüpft ist die Isomorphie verschiedener Thorium- und Uranverbindungen³⁾. Anzuführen ist ferner noch das chemische Verhalten des vierwertigen Thoriums, Urans und des Elements 93⁴⁾. Trotz auffallender Ähnlichkeit der Eigenschaften vieler entsprechender Verbindungen ist diese jedoch keineswegs so groß wie die der seltenen Erden untereinander, was sehr deutlich in den Ergebnissen von Fraktionierungsversuchen von FLECK⁵⁾ mit Gemischen von ThF_4 und UF_4 zum Ausdruck kommt. Danach sind die Verbindungen relativ leicht trennbar. Es erscheint jedenfalls vom chemischen Standpunkt aus nicht notwendig, die Ähnlichkeit der genannten Eigenschaften mit einem Einbau von f -Elektronen in Zusammenhang zu bringen, da sie nicht wesentlich größer ist als etwa die der Elemente der Eisengruppe.

Eine etwas sichere Möglichkeit, eine der beiden zur Diskussion stehenden Elektronenanordnungen des U^{4+} auszuschließen, bieten Messungen des magnetischen Moments. Je nachdem ob die Konfiguration $5f^2$ oder $6d^2$ vorliegt, sollte sich entweder ein von der Temperatur im wesentlichen unabhängiges Gesamtmoment von 3,6 Magnetonen ergeben oder nur ein Spinmoment von 2,83 Magnetonen auftreten. Die Werte der bisherigen Messungen⁶⁾ sprechen gegen das Auftreten von f -Elektronen und für die $6d^2$ -Kon-

¹⁾ Vgl. z. B. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 187 (1930), 29; Z. angew. Chem. 44 (1931), 250.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Verteilungsgesetze d. Elem. VII (1926), 56.

³⁾ Vgl. dazu z. B. M. ZUMBUSCH, Z. anorg. allg. Chem. 245 (1941), 402 und die dort angeführte Literatur.

⁴⁾ E. McMILLAN u. Ph. H. ABELSON Physic. Rev. 57 (1940), 1185 und F. STRASSMANN u. O. HAHN, Naturwiss. 30 (1942), 256.

⁵⁾ A. FLECK, J. chem. Soc. [London] 105 (1914), 247.

⁶⁾ D. M. BOSE u. H. G. BHAR, Z. Physik 48 (1928), 716. — W. SUCKSMITH, Philos. Mag. J. Sci. 14 (1932), 1115. — R. W. LAWRENCE, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934), 776. — H. HARALDSEN u. R. BAKKEN, Naturwiss. 28 (1940), 127. — H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 249.

figuration, da sie mehr oder weniger dicht an dem theoretischen Wert von 2,83 liegen.

Als stärkste Stütze für die teilweise Existenz einer Thoridengruppe erschienen seinerzeit die Absorptionsspektren einiger Uranverbindungen in festem oder gelösten Zustand¹⁾. Sie zeigen scharfe Banden ähnlich wie die bestimmter seltener Erden. Es lag also nahe, wie bei dem Pr^{3+} auch beim U^{4+} für die Schärfe der Linien f -Elektronen verantwortlich zu machen, die durch die vollständigen äußeren s - und p -Niveaus vor der Beeinflussung durch Elektronen der Nachbaratome geschützt sind. Da jedoch inzwischen auch bei Verbindungen der Eisengruppe ebenfalls linienartige Absorption gefunden worden ist²⁾, erscheint der genannte Schluß auf die Elektronenkonfiguration des U^{4+} nicht mehr zwingend, da die Linien auch unter Annahme von d -Elektronen erklärt werden können³⁾.

Über die Eigenschaften des Protaktiniums, die ebenfalls zum Vergleich herangezogen werden müssen, ist wegen seiner Seltenheit noch relativ wenig bekannt. Seine chemischen Reaktionen weisen jedenfalls auf die Homologie zum Tantal hin und lassen wenig thoriumähnliche Eigenschaften erkennen.

Insgesamt ergeben somit die bisherigen Beobachtungen, daß die Annahme einer Thoridengruppe weder notwendig noch wahrscheinlich ist. Dagegen besteht für das Element 93 eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Beteiligung eines f -Elektrons im Grundzustand des Atoms, und zwar sowohl im freien Atom, wie die theoretischen Resultate vermuten lassen, als auch im gebundenen Zustand, wie die chemischen Ergebnisse nahe legen.

3. Die grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der Einordnung des Elements 93 in das periodische System

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß bei der Einordnung in das periodische System an die schweren Elemente der gleiche Maßstab zu legen ist wie bei den Lanthaniden, also z. B. etwa gleich große chemische Ähnlichkeit der in Frage kommenden Elemente untereinander für die Einordnung in eine entsprechende Gruppe erforderlich ist. Das ist jedoch offenbar nicht der Fall. Noch mehr als bei den Lanthaniden macht sich bei den schwersten

¹⁾ F. EPHRAIM u. M. MEZENER, *Helv. chim. Acta* **16** (1933), 1257.

²⁾ J. GIELESSSEN, *Ann. Phys.* **22** (1935), 537.

³⁾ Vgl. z. B. G. JOOS, *Erg. d. exakt. Naturwiss.* **18** (1939), 78, J. Springer, Berlin.

Elementen die Multiplettaufspaltung der Spektrallinien bemerkbar. Daher wird eine Bezeichnung der Terme durch Quantenzahlen der Einzelelektronen, die, wie z. B. das *f*-Elektron, als für die Einordnung entscheidend angesehen wurden, zum Ende des periodischen Systems hin immer weniger sinnvoll. Dem entspricht ein weniger eindeutiges chemisches Verhalten, das sich unter Umständen nicht mehr wie bei den Lanthaniden durch relativ einfache Angaben beschreiben läßt. Bereits bei der letztgenannten Gruppe sind mehr oder weniger große Abweichungen vom einheitlichen chemischen Verhalten vorhanden¹⁾, die am stärksten am Anfang beim Cer zum Ausdruck kommen. Noch größere Schwankungen am Beginn der in der 7. Periode zu erwartenden Gruppe wären daher nicht unverständlich, jedoch lassen sie sich hier nicht eindeutig als solche erkennen, da weitere Glieder der Reihe nicht existieren. Die weiterhin bestehende Unsicherheit hinsichtlich des Beginns der Reihe erscheint daher prinzipiell begründet und die Schwierigkeit ihrer Beseitigung durch das Fehlen der folgenden Glieder bedingt. Mehr noch als bei den Lanthaniden wäre hier die Kenntnis des letzten Elements wichtig, bei dem das entscheidende Niveau vollständig aufgefüllt ist.

Die Aussicht, noch eine größere Anzahl von Transuranen aufzufinden, ist gering. Da der Kern $^{239}_{93}\beta$ -Strahlung aussendet, muß zwar mindestens noch ein Isotop des Elements 94 entstehen. Nach den bisherigen Versuchen²⁾ stellt es aber möglicherweise einen α -Strahler mit einer Halbwertszeit von mehr als 10^6 Jahren und die Muttersubstanz des natürlichen AcU ($^{235}_{92}\text{U}$) dar. In diesem Fall sind weitere Transurane mit Kernladungszahlen > 94 in dieser Zerfallsreihe nicht mehr zu erwarten. Über eine mögliche, an das andere bekannte künstlich radioaktive Isotop $^{237}_{92}\text{U}$ anschließende Zerfallsreihe ist noch nichts bekannt. Im übrigen wird die Existenz von Transuranen mit wachsender Ordnungszahl aus kernphysikalischen Gründen immer unwahrscheinlicher³⁾. Eine weitere Klärung des Problems der Einordnung der auf das Uran folgenden Elemente in das periodische System auf experimentellem Wege dürfte daher in der Hauptsache nur durch eingehende Untersuchung der Eigenschaften der wenigen bekannten Elemente möglich sein.

Herrn Prof. Dr. F. HUND, Leipzig, und Herrn Prof. Dr. W. KLEMM, Danzig-Langfuhr, schulde ich großen Dank für wertvolle Diskussionen.

¹⁾ Vgl. z. B. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 187 (1930), 29.

²⁾ E. McMILLAN u. PH. H. ABELSON, Physic. Rev. 57 (1940), 1185.

³⁾ L. A. TURNER, Physic. Rev. 57 (1940), 157, 950; 58 (1940), 181.

Zusammenfassung

Die bisher bekannten Eigenschaften des Elements 93 und der vor ihm stehenden Elemente Uran und Thorium ergeben, wenn man das Verhalten der Lanthaniden zum Vergleich heranzieht, trotz auffallender chemischer Ähnlichkeit in der vierwertigen Oxydationsstufe nicht die Notwendigkeit der Aufstellung einer Thoridengruppe. Dagegen besteht eine gewisse Berechtigung für die Einordnung des Elements 93 in eine Uranidengruppe. Die bestehende Unsicherheit hinsichtlich der Einordnung der genannten Elemente in das periodische System erscheint nicht nur durch noch fehlendes experimentelles Material bedingt, sondern auch prinzipiell begründet.

München, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Reaktion eingegangen am 22. Januar 1943

Der Frittingsverlauf in Bleipulvern verfolgt durch dilatometrische Beobachtungen

Über Reaktionen fester Stoffe: 132. Mitteilung^{1) 2)}

Von GUSTAV F. HÜTTIG und WALTER HENNIG

Mit 2 Abbildungen im Text

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse wurden an einem Bleipulver gewonnen, das uns von der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde. Es war aus reinstem Hüttenblei durch Verdüsen mit Druckluft hergestellt und enthielt an Fremdmetallen 0,05 bis 0,03% Bi, 0,008% Fe, 0,0007% Cu und 0,0005% Sb. Für unsere Versuche wurde ein Anteil verwendet, der durch ein Sieb von 22500 Maschen/cm² hindurchgegangen war. Das mikroskopische Bild dieses Pulvers zeigte Einzelteilchen, welche unregelmäßige Gestalt besaßen (durchschnittliche Größe 50 μ) und gelegentlich die der „Verfilzung“ förderlichen fingerförmigen Auswüchse hatten. Die Einzelteilchen waren zu unregelmäßigen, spratzenförmigen Konglomeraten von verschiedener Größe und Gestalt zusammengefügt.

Durch Pressen dieses Pulvers stellten wir für unsere Versuche vierkantige Stäbe von 5 cm Länge und etwa 0,4 cm Breite und 0,3 cm Höhe dar. Der Preßdruck wurde in einer hydraulischen Presse in stets der gleichen Weise innerhalb von 40 Sekunden auf 1000 kg/cm² gesteigert, und nach weiteren 20 Sekunden erfolgte die Entlastung. Die Preßrichtung lag senkrecht zu der Längsachse des Preßlings, somit also auch senkrecht zu der Richtung, in welcher später im Dilatometer die Längenveränderungen beobachtet wurden. Besondere Sorgfalt ist auf die einwandfrei ebene und unverletzte Beschaffenheit der Stirnseiten des Preßlings zu verwenden. Nach seiner Herstellung

¹⁾ 131. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. K. DIMOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 75 (1942), 1573.

²⁾ Auszug aus der Dissertation von WALTER HENNIG, Deutsche Technische Hochschule Prag, 1943.

wurden die Dimensionen des Preßlings und sein Gewicht bestimmt und daraus die Dichte berechnet.

Die eigentlichen Versuche wurden in einem Dilatometer, Modell HTV der Firma Leitz in Wetzlar, ausgeführt¹⁾. Die Anordnung verzeichnet mit Sicherheit noch Längenänderungen von $5 \cdot 10^{-4}$ cm. Die Erwärmung wurde so ausgeführt, daß die Temperatur des Preßlings im Durchschnitt pro Minute um $1,7^\circ$ gesteigert wurde; in bezug auf die Erhitzungskurven sind also in den beiden Feldern der Abb. 1 sowohl die Temperatur als auch die Zeitmaßstäbe auf den Abszissen zuständig. Die Abkühlung wurde so ausgeführt, daß im Endpunkt der Erhitzung (meist bei 300°) die Ofenheizung abgeschaltet wurde; im Verlauf der Abkühlung war also zwischen Temperatur und Zeit keine Proportionalität vorhanden, die Abkühlungskurven beziehen sich lediglich auf die nach Temperaturgraden geteilten Abszissen.

Für chemische Zwecke ist es wesentlich, daß das Modell HTV auch ein Arbeiten im Vakuum oder einer frei gewählten Fremdgasatmosphäre gestattet. Bei den Vakuumversuchen wurde ein etwaiger

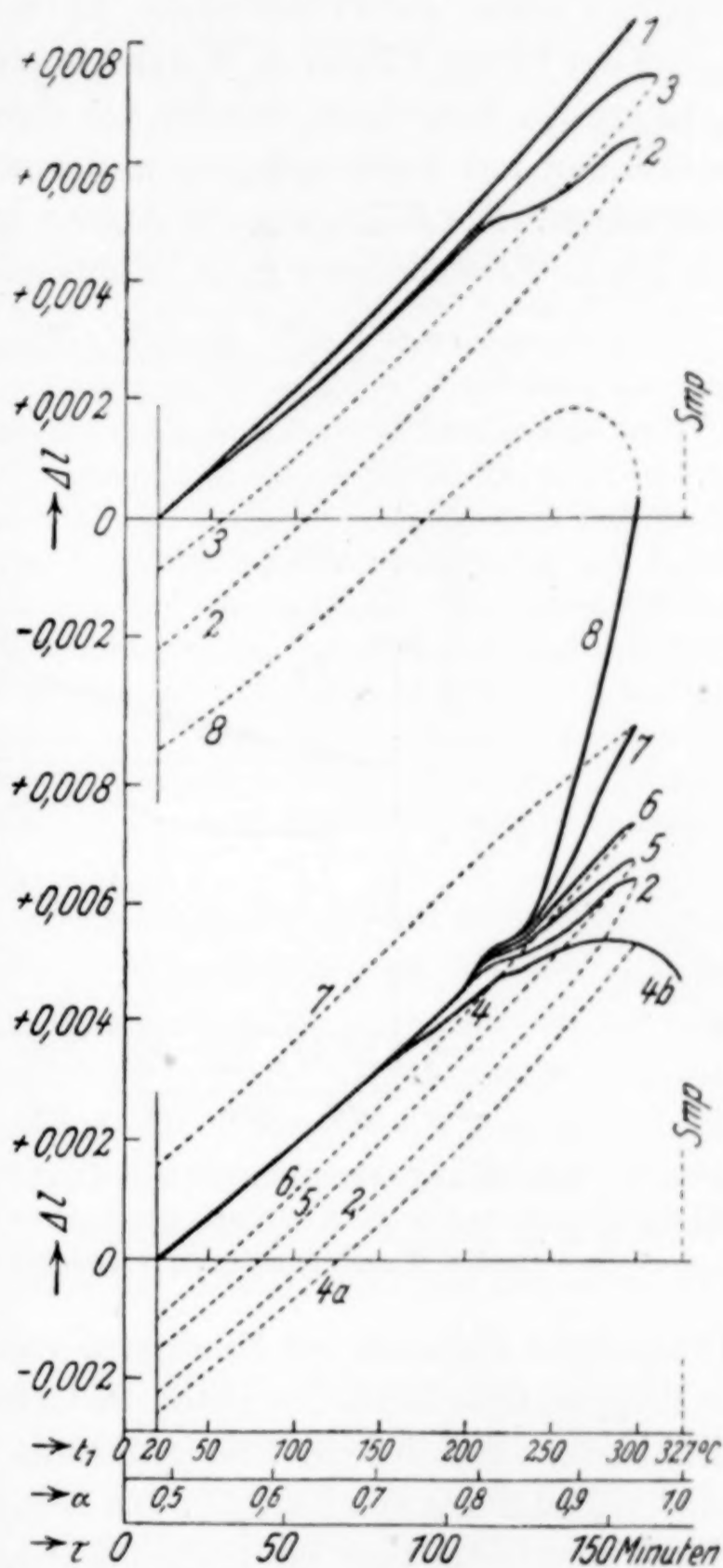


Abb. 1. Dilatometerkurven von Bleikörpern, unter verschiedenen Umständen aufgenommen

¹⁾ Die genaue Beschreibung und Wirkungsweise vgl. F. BOLLENRATH, Z. Metallkunde 25 (1933), 163 und 26 (1934), 62.

Übergang von Quecksilberdämpfen aus der Hochvakuumpumpe zu dem Preßling durch Anbringung einer Gefrierfalle verhindert; das Vakuum selbst wurde mit einem BRUNNER'schen Quecksilbermanometer der Firma Pfeiffer in Wetzlar kontrolliert. Alle zur Anwendung gelangenden Fremdgase wurden vor ihrem Eintritt in die Versuchsanordnung mit Calciumchlorid und anschließend Phosphor(V)-oxyd getrocknet. Die Reinigung des Argons (geliefert von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G., Höllriegelskreuth) und des Stickstoffs

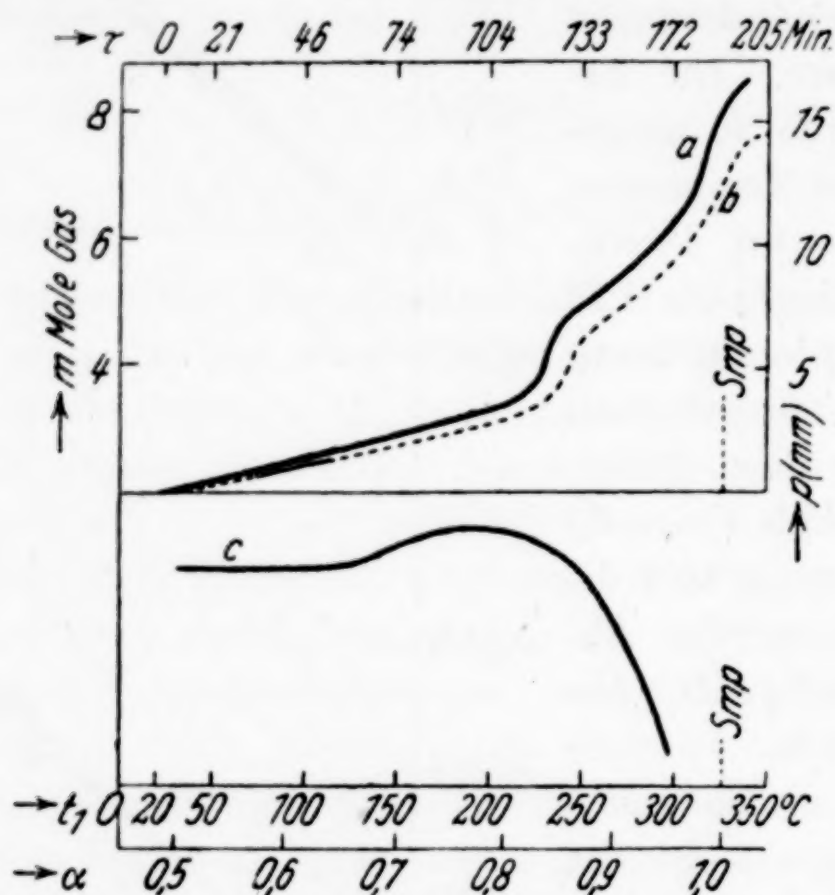


Abb. 2. Oben: Entgasungskurven des gepreßten (a) und ungepreßten (b) Bleipulvers. — Unten: Auflösungsgeschwindigkeit des auf verschiedenen hohen Temperaturen vorerhitzten Bleipulvers

(Böhmische Industrie zur Erzeugung von Kohlensäure und Sauerstoff in Prag) erfolgte durch Überleiten des Gases über ein glühendes Kupferdrahtnetz, anschließend über glühendes Kupferoxyd und durch eine alkalische Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Die Reinigung des Wasserstoffes wurde durch Überleiten über ein glühendes Kupferdrahtnetz bewerkstelligt.

Die an dem Dilatometer gewonnenen Ergebnisse sind in der Abb. 1 dargestellt.

Auf der Abszisse t_1 ist die jeweilige Temperatur der Beobachtung in $^{\circ}\text{C}$, auf der Abszisse α die gleiche Temperatur in Bruchteilen der absoluten Schmelztemperatur des Bleies¹⁾, und auf der Abszisse τ die Anzahl Minuten eingezeichnet, welche

¹⁾ Über diese von TAMMANN herrührende Betrachtung bei den in bezug auf den Schmelzpunkt übereinstimmenden Temperaturen vgl. G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. 98 (1942), 263, 266f.

seit Beginn der Anwärmung verstrichen sind; auf den Ordinaten ist als Δl (cm) die Vermehrung (nach oben) bzw. die Verminderung (nach unten) der Länge des Preßlings, bezogen auf eine Anfangslänge von 1 cm, eingetragen. Im Interesse der größeren Übersichtlichkeit wurde die Wiedergabe der Beobachtungen auf zwei übereinandergestellte Abszissen verteilt. Die bei ansteigender Temperatur gewonnenen Kurven sind voll, die bei sinkender Temperatur erhaltenen gestrichelt gezeichnet.

Die Kurve 1 bezieht sich auf einen gegossenen Bleikörper, der aus reinstem Kahlbaum-Blei hergestellt war. Die im Verlauf der Abkühlung erhaltenen Werte liegen auf der gleichen Kurve, wie sie bei der Erwärmung beobachtet wurden, so daß sich hier eine gesonderte Zeichnung erübrigt. Die Kurve 2 stellt die an einem Bleipreßling in einer Wasserstoffatmosphäre gewonnenen Ergebnisse dar. Als dieser Versuch nach dem Rückgang auf Zimmertemperatur beendet war, wurde er wiederholt, wobei sich die Kurve 3 ergab. Die Kurve 4 bezieht sich auf Versuche, welche im Vakuum mehrmals durchgeführt wurden. In dem einen Fall wurde die Erhitzung so wie bei den übrigen Versuchen bei 300° unterbrochen und bei der darauffolgenden Abkühlung ergab sich der Kurvenast 4a. Bei einem anderen gesonderten Versuch wurde die Erhitzung bis zu dem Schmelzpunkt des Bleies entsprechend dem Kurvenast 4b fortgesetzt. Die übrigen Kurven 5—8 beziehen sich auf Versuche, welche in verschiedenen Fremdgasatmosphären durchgeführt wurden, und zwar Kurve 5 in Argon, Kurve 6 in Stickstoff, Kurve 7 in einem zwar getrockneten, aber der Stickstoffbombe ohne weitere Reinigung entnommenen Stickstoff, die Kurve 8 in Luft.

Sämtliche Kurven der Abb. 1 sind wiederholt mit sehr befriedigendem Erfolg auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft worden. Die Ergebnisse können verhältnismäßig empfindlich gegenüber der Art sein, in welcher das Pressen durchgeführt wurde. Hingegen wirken sich auch merkliche Unterschiede in der Größe des gesamten Porenvolumens kaum nennenswert auf die Dilatometerkurve aus. Unsere in der Abb. 1 dargestellten Versuche beziehen sich im Durchschnitt auf Bleipreßlinge von der Dichte 9,5, also Preßkörper mit etwa 16% Porenvolumen.

Die in dem oberen Teil der Abb. 2 dargestellten Ergebnisse sind einer bisher nicht veröffentlichten Arbeit von BAY¹⁾ entnommen. Sie beziehen sich auf die Gasabgabe eines im Vakuum bei allmählich ansteigender Temperatur erhitzten Bleipulvers (Kurve b) bzw. eines aus diesem hergestellten Preßlings (Kurve a). Die Anordnung und Ausführung der Versuche waren ähnlich, wie es von HÜTTIG, THEIMER und BREUER²⁾ angegeben wurde, das Bleipulver und die Herstellung der Preßlinge waren die gleichen, wie sie vorangehend in bezug auf die dilatometrischen Untersuchungen beschrieben sind. Die

¹⁾ W. BAY, Diplomarbeit, Deutsche Technische Hochschule Prag, 1942.

²⁾ G. F. HÜTTIG, H. THEIMER u. W. BREUER, 126. Mitteilung. Z. anorg. allg. Chem. **249** (1942), 134.

drei Abszissen t_1 , α und τ haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1. Auf der linken Ordinate ist angegeben, wieviel Millimole Gas von 1 g-Atom Blei insgesamt abgegeben wurden, der rechten Ordinate entnimmt man den Druck $p(\text{mm})$, der dadurch in der Gasphase entstanden ist.

Für Vergleichszwecke sind in dem unteren Teil der Abb. 2 die Auflösungsgeschwindigkeiten von auf verschieden hohe Temperaturen vorerhitzten Bleipulvern in essigsaurer Cadmiumacetatlösung dargestellt, so wie sie von O. BAUMRUK¹⁾ beobachtet wurden. Hier bedeuten die Abszissenachsen t_1 bzw. α die Temperatur der Vorerhitzung, welche in der Dauer von 2 Stunden im Wasserstoffstrom erfolgte; die in der Abbildung verzeichneten τ -Werte stehen zu diesen Versuchen in keiner Beziehung. Da hier lediglich der Verlauf der Kurve interessiert, kann auf die zahlenmäßige Definition der auf der Ordinatenachse aufgetragenen Auflösungsgeschwindigkeit verzichtet werden.

In der Abb. 1 entnimmt man der Kurve 1, daß für unser kompaktes Blei die thermische Ausdehnung in dem Gebiet 20—100°, gleichförmig und reversibel mit einem linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_t = 2,90 \cdot 10^{-5}$ erfolgt, und daß im Gebiet 100—300° das gleiche in bezug auf einen linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_t = 3,17 \cdot 10^{-5}$ gilt²⁾.

Über das Verhalten der Preßlinge entnimmt man den Kurven 2—8, daß sich bei ansteigender Temperatur bis 150° alle unsere Proben unabhängig von der Fremdgasatmosphäre untereinander gleich verhalten. Ein Sonderversuch hat überdies gezeigt, daß, wenn man die Erwärmung bei 100° unterbricht, sich die Abkühlungskurve mit der Erhitzungskurve deckt und der Preßling nach dem Abkühlen die gleiche Länge wie zu Beginn der Erwärmung hat. Aber auch bei einer Erwärmung auf 150° ist die Schrumpfung kaum nennenswert. Dieser gesamte Sachverhalt läßt den Schluß zu, daß unsere Erwärmungen bis etwa 150° fast ausschließlich die reversiblen thermischen Ausdehnungen bewirken, daß aber irgendein maßgebliches chemisches Geschehen (Fritten, Wirkungen des Fremdgas) nicht stattfindet. Die Ausdehnungen sind über das ganze Gebiet gleichförmig und lassen sich durch einen linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_t = 2,51 \cdot 10^{-5}$ darstellen.

¹⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. 98 (1942), 6, 18.

²⁾ Vgl. A. EUCKEN u. W. DANNÖHL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 820.

Ein solcher von keinen sonstigen Vorgängen verschleierter Ausdehnungskoeffizient vermag charakteristische Anhaltspunkte über die Form der Leerräume (Poren), von denen der Preßkörper durchzogen sein muß, zu geben. Er muß innerhalb der Grenzen $\alpha_t = 0$ (wenn die Leerräume senkrecht zur beobachteten Ausdehnungsrichtung etwa lamellenartig liegen, und $\alpha_t = 2,90 \cdot 10^{-5}$ (wenn die analoge Verteilung der Leerräume, jedoch parallel zu beobachteten Ausdehnungsrichtung vorliegt) liegen. Es ist zu erwarten, daß in einem Preßkörper das α_t in verschiedener Richtung je nach der Neigung zu der Richtung des Preßdruckes verschiedene Werte besitzt. Unsere Beobachtungen gelten für eine senkrecht zum Preßdruck liegende Ausdehnung.

Bei der vorangehend betrachteten Erwärmung von 20—150° bewegen wir uns in dem Gebiet, das in der übereinstimmenden Temperaturzählung etwa durch die Zahlen $\alpha = 0,49$ und 0,7 begrenzt ist. Nach einem von HÜTTIG¹⁾ aufgestellten Schema für den Frittingsverlauf von Metallen und Metalloxyden ist dies das Gebiet, in welchem eine Desaktivierung infolge Gitterdiffusion, sonst aber nichts stattfindet. Da der bei Zimmertemperatur lagernde Bleikörper bereits genügend Zeit hatte, diese Art von Desaktivierung zu einem praktischen Abschluß zu bringen, so sind in dem bis jetzt betrachteten Temperaturintervall auch keine wesentlichen chemischen Geschehen zu erwarten.

Bei einem Erwärmen über 150° hinaus beginnt der Einfluß des Fremdgases merklich zu werden: die im Vakuum erhitzten Preßlinge (Kurve 4) zeigen eine andere (geringere) thermische Ausdehnung als die in einer Gasatmosphäre erhitzten Preßlinge (Kurven 2, 5, 6, 7, 8). In dem Erhitzungsintervall von 150—200° (also $\alpha = 0,70$ bis 0,79) sinkt bei den im Vakuum durchgeführten Versuchen der Koeffizient der beobachteten linearen Ausdehnung auf $\alpha_t = 2,28 \cdot 10^{-5}$, wohingegen er in dem gleichen Temperaturintervall für die in einem Gas erhitzten Preßlinge auf den Wert $\alpha_t = 2,86 \cdot 10^{-5}$ ansteigt. Nun liegt es wohl im Wesen der reinen, reversiblen thermischen Ausdehnung, daß ihr Koeffizient α_t mit der Temperatur etwas ansteigt (vgl. z. B. Kurve I), nicht aber, daß er absinkt. Infolgedessen muß man für die im Vakuum durchgeführten Versuche annehmen, daß die reine thermische Ausdehnung überlagert wird von einem Schrumpfungseffekt, der definitionsgemäß als Frittung angesprochen werden muß. In der Tat konnten wir uns überzeugen, daß ein im Vakuum

¹⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. 98 (1942), 263, 285.

auf 200° erhitzter Preßling nach seinem Abkühlen auf Zimmertemperatur bereits eine deutlich bleibende (irreversible) Schrumpfung aufweist, während bei den in einer Gasatmosphäre auf 200° erhitzten Preßlingen nach dem Abkühlen die Schrumpfung wesentlich geringer ist. Das letztere Verhalten ist auch ein Beweis dafür, daß sich bei den in einem Gas erhitzten Preßlingen bis 200° keine nennenswerte chemische Vereinigung ereignet. Ein weiterer Beweis für das Ausbleiben eines chemischen Einflusses durch das Fremdgas bis 200° liegt darin, daß sich alle Fremdgase (H_2 , Ar, N_2 , Luft) in dieser Beziehung untereinander gleich verhalten.

Während also die Schrumpfung und damit wohl auch die Frittung im Vakuum bereits bei 150° deutlich einsetzt, setzt sie in Gegenwart irgendeines Gases erst bei etwa 200° in deutlichem Ausmaß ein. Wir müssen also das Fremdgas als einen negativen Katalysator des irreversiblen Schrumpfungsvorganges bezeichnen¹⁾. Dies können wir so verstehen, daß ein jedes Gas von der Oberfläche des Pulvers adsorbiert wird und damit die Oberfläche stabiler und gegen andere Reaktionsmöglichkeiten weniger zugänglich macht. Es liegt hier ein Beispiel für die Stabilisierung einer Oberfläche infolge Adsorption vor²⁾, was seinerseits wieder als Sonderfall des allgemeinen W. BILTZ'schen Gesetzes über die Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen angesehen werden muß.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß bei der übereinstimmenden Temperatur $\alpha = 0,7$, bei welcher wir im Vakuum ein irreversibles Schrumpfen beobachtet haben, von LICHTENECKER³⁾ bei dem Kupfer das Phänomen des Oberflächenschmelzens beobachtet wurde. Die auf

¹⁾ Um den Sinterungsprozeß zu begünstigen, sorgt die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt E.P. 523318 vom 30. Dezember 1938 (Chem. Zbl. 1942, II, 3037) durch Zusatz von gasbindenden Mitteln zu dem Preßkörper für eine Entfernung der die Frittungsvorgänge hemmenden Gase. Wenn man umgekehrt langlebige aktive Zustände erhalten will, so ist die Gegenwart kleiner Mengen Wasserstoff oder Stickstoff förderlich, wie beispielsweise K. ZHADANOVSKAYA, V. KOROLEV und J. MOCHAN (Chem. Zbl. 1941, I, 3335) für die Herstellung von Katalysatoren durch Aufdampfen von Wolfram zeigen. M. BABKOVA und J. MOCHAN (Chem. Zbl. 1941, I, 3335) beobachteten, daß durch Entfernung der festgehaltenen Gase im Vakuum die Aktivität verloren geht, also der Übergang in den stabileren Zustand begünstigt wird. — C. G. GOETZEL (Zbl. f. Werkstofforschg. 2 (1942) 284) findet, daß im Vakuum gesintertes Kupfer dem im Wasserstoff gesinterten überlegen ist.

²⁾ Ausführliche Darlegungen darüber bei G. F. HÜTTIG im Handbuch der Katalyse. Verlag Springer, Wien 1943, Bd. VI, S. 390.

³⁾ K. LICHTENECKER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48 (1942), 601.

diese Temperatur vorerhitzten Bleipulver zeigen auch erstmalig einen Anstieg in der Auflösungsgeschwindigkeit (Abb. 2, Kurve c).

Etwa in dem Temperaturintervall von $215-230^{\circ}$ (also $\alpha = 0,81-0,84$) wird bei den sowohl im Vakuum als auch in einem Gas durchgeführten Erwärmungen eine so starke plötzliche Verringerung der Ausdehnung beobachtet, daß der Wert für α_t bis auf Null zurückgehen kann. Wie die Kurven *a* und *b* der Abb. 2 lehren, handelt es sich hierbei um eine spontane Ausstoßung eines Teiles der in dem Preßling enthaltenen Gase. Offenbar verbleiben Leerräume, die erst durch die weitere thermische Ausdehnung ausgefüllt werden müssen, bevor die normale thermische Ausdehnung der Gesamtlänge wieder in Erscheinung treten kann. Die durch die Gasabgabe und die unmittelbar vorangehenden Zustände bedingte Auflockerung und die notwendigerweise damit verknüpfte Erhöhung der Reaktivität prägen sich auch in einer Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit von den auf dieses Temperaturgebiet vorerhitzten Präparaten aus (Abb. 2, Kurve c). Wird aus einem Preßling durch Erhitzen auf Temperaturen, welche oberhalb dieser Gasabgabe liegen, der spontan ausscheidbare Gasanteil entfernt (Abb. 1, Kurve 2), so bleibt nach dem Auskühlen und dem neuerlichen Erhitzen die eben besprochene Unregelmäßigkeit in der Dilatometerkurve (Kurve 3) aus.

Bei den durch Erhitzen im Vakuum oberhalb 230° gewonnenen Dilatometerkurven überlagert sich über die reversible thermische Ausdehnung die durch Frittung bedingte Schrumpfung um so wirksamer, je höher die Temperatur wird (Kurve 4 bzw. 4b). Bei unseren Versuchen waren diese beiden Effekte bei ungefähr 275° gleich groß, oberhalb dieser Temperatur überwog der Schrumpfungseffekt, so daß hier insgesamt eine Verkleinerung in der Länge des Preßlings beobachtet wurde.

Ist ein Fremdgas zugegen, so liegt eine seiner Hauptwirkungen darin, daß es die Schrumpfungsvorgänge verlangsamt (vgl. oben); in einem solchen Fall wurde niemals ein Überwiegen des Schrumpfungseffektes über die reversible thermische Ausdehnung von uns beobachtet. Indessen machen sich oberhalb 200° bereits die individuellen chemischen Verschiedenheiten der von uns benutzten Gase geltend. Dem Verlauf der Vakuumkurve kommt derjenige der Wasserstoffkurve (Kurve 2) am nächsten; hier wirkt offenbar dem allen Gasen zukommenden frittungshemmenden Einfluß eine wenigstens teilweise Reduktion der dünnen Oxydschicht entgegen, mit der das Bleipulver selbstverständlich überzogen ist und deren Entfernung das Zusammen-

backen begünstigt. Diese Wirkung kommt dem Argon (Kurve 5) nicht zu, wie denn auch bei der Argon-Kurve die thermische Ausdehnung stärker in Erscheinung tritt als bei der Wasserstoffkurve. Andererseits ist für Argon als Edelgas ein geringeres Adsorptionsvermögen als für Stickstoff (Kurve 6) anzunehmen, so daß die Wirkung des letzteren als negativer Katalysator des Schrumpfungsvorganges größer sein muß, wie denn auch tatsächlich in der Abb. 1 die Stickstoffkurve oberhalb der Argonkurve zu liegen kommt. Indessen macht der hohe Wert des Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_t = 3,0 \cdot 10^{-5}$, den der Erhitzungsast in dem Temperaturintervall 240—300° aufweist, die Annahme wahrscheinlich, daß die wohl sicher anzunehmenden kleinen Schrumpfungen durch eine chemische Bindung des Stickstoffes oder eher noch eines ganz geringen Sauerstoffgehaltes an das Blei kompensiert wurden. Eine solche chemische Bindung ist fraglos dort vorhanden, wo in dem Fremdgas mehr oder minder deutliche Mengen Sauerstoff enthalten sind, also bei den Versuchen mit ungereinigtem Stickstoff (Kurve 7) und mit Luft (Kurve 8). Der Sauerstoff ist namentlich in den höheren Temperaturlagen kein Katalysator mehr, sondern ein Reaktionspartner¹⁾, der sich mit dem in den Oberflächen liegenden Blei verbindet, dieses so dem zwischen den Bleipartikeln zu erwartenden Zusammenbackungsvorgang entzieht und das Volumen des Preßlings in vorwiegend irreversibler Weise um etwa das Volumen des in die chemische Bindung übergegangenen Sauerstoffes vermehrt. So steigt denn auch die Kurve 7 ganz besonders, aber die Kurve 8 oberhalb 230° überaus steil an. Es sei noch auf die Empfindlichkeit hingewiesen, mit welcher sich auch kleine, sonst analytisch nur noch ungenau nachweisbare Sauerstoffmengen auf die Steilheit des Anstieges auswirken.

Im vollen Einklang mit den obigen Ausführungen stehen die Feststellungen, welche man bei dem Längenvergleich des Preßlings vor dem Erhitzen und am Ende des Versuches, also nach seiner Wiederabkühlung macht. Die größte Schrumpfung gegenüber der ursprünglichen Länge ergibt sich bei dem im Vakuum durchgeführten Versuch; hier bleibt in dem Gebiet von 20—150° auch der bei der Erwärmung beobachtete Ausdehnungskoeffizient $\alpha_t = 2,51 \cdot 10^{-5}$ gültig. Man sieht, daß sich reine Schrumpfungseffekte auf den Ausdehnungskoeffizienten viel weniger auszuwirken brauchen als etwa chemische Einflüsse einschließlich der Adsorption. Etwas geringer als bei den Vakuum-

¹⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG, Handbuch der Katalyse. Verlag Springer, Wien 1943, Bd. VI, S. 337.

versuchen ist die bleibende Schrumpfung bei den Wasserstoffversuchen und noch geringer bei den Argonversuchen; bei der Abkühlung ergibt sich keine gleichförmige Verringerung der Länge, in dem niedrigsten Temperaturgebiet ist der Ausdehnungskoeffizient wenig, aber deutlich größer als $2,45 \cdot 10^{-5}$. Diese Unregelmäßigkeiten und Abweichungen steigern sich ganz erheblich bei den Versuchen, an denen Sauerstoff beteiligt war; hier werden auch nach Beendigung des Versuches wesentlich größere Längen des Preßlings (Aufblähungen) als zu Versuchsbeginn beobachtet.

Ähnliche Versuche, wie sie vorstehend in bezug auf Bleipulver mitgeteilt wurden, sind bereits im Jahre 1941 im Rahmen einer unveröffentlichten Arbeit von H. SILBEREISEN (Deutsche Pulvermetallurgische Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M.) an Eisenpulver unter Argon und Wasserstoff durchgeführt worden.

Zusammenfassung

An Preßlingen, welche aus Bleipulver hergestellt wurden, werden im Vakuum und in Wasserstoff, Argon, gereinigtem und ungereinigtem Stickstoff und Luft die bei einem Erhitzen bis etwa 300° und bei dem Wiederauskühlen sich ergebenden linearen Ausdehnungen beobachtet. Zu Vergleichszwecken werden die analogen Versuche an kompaktem Blei ausgeführt und die während des Erhitzens der Preßlinge ausgestoßenen Gasmengen festgestellt. Bei den Preßlingen wird bei dem Erwärmen bis etwa 100° in allen Fällen der gleiche thermisch-reversible Ausdehnungsverlauf beobachtet. Bei den höheren Temperaturen tritt im allgemeinen eine Schrumpfung infolge Zusammenfrittens ein. Die Anwesenheit von Fremdgasen verzögert diesen Schrumpfungsvorgang. Dank seiner reduzierenden Wirkung tritt diese Verzögerung bei dem Wasserstoff am wenigsten in Erscheinung. Bei den Gasen, welche Sauerstoff enthalten, geht etwas davon in das Blei und bewirkt eine Aufblähung. Bei dem erstmaligen Erhitzen der Preßlinge wird ein Teil der in ihnen enthaltenen Gase bei etwa 225° spontan ausgestoßen, was sich in der Dilatometerkurve als verdecktes Maximum auswirkt.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1943

Über die Systeme Alkalloxyd-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂. XI¹⁾
Die Reaktionsdrucke im System K₂O-CaO-SiO₂-CO₂²⁾

Von C. KRÖGER, K. W. ILLNER und W. GRAESER

Mit 8 Abbildungen im Text

In unserer vorhergehenden Arbeit¹⁾ sind für das System Na₂O-CaO-SiO₂-CO₂ das Reaktionsverhalten der einzelnen Komponenten untereinander, die sich einstellenden Gleichgewichte sowie das sich daraus ergebende *p-t*-Diagramm ermittelt worden. Die Schwierigkeiten, die sich einer solchen Aufgabe entgegenstellen, sind nun im K₂O-CaO-SiO₂-CO₂-System noch erheblich größer, da nach den Untersuchungen von MOREY, KRACEK und BOWEN³⁾ in dem ternären K₂O-CaO-SiO₂-System neben den binären Verbindungen der Randsysteme allein noch 6 weitere Verbindungen auftreten. Es sind dies die kongruent schmelzenden Disilikate 4K₂O·CaO·10SiO₂ (946°) und 2K₂O·CaO·6SiO₂ (956°), das Orthosilikat K₂O·CaO·SiO₂ (1630°) und die Verbindungen K₂O·3CaO·6SiO₂, 2K₂O·CaO·3SiO₂ (Metasilikat) und K₂O·2CaO·9SiO₂ (Trisilikat), die bei 1020°, 1005° und 1050° inkongruent schmelzen. Das Schmelzverhalten von K₂CO₃-CaCO₃-Gemischen ist von NIGGLI⁴⁾ untersucht. Es bildet sich das bei 813° schmelzende Doppelkarbonat K₂Ca(CO₃)₂. Das Verhalten der Gemische mit höherem CaCO₃-Gehalt blieb ungeklärt. In der folgenden Arbeit ist daher zuerst das K₂CO₃-CaCO₃-System vervollständigt worden. Dabei konnte die Verbindung K₂Ca₂(CO₃)₃ neu aufgefunden werden. Im Anschluß daran wurden die Dissoziationsdrucke der beiden Doppelcarbonate bestimmt, da diese ja die Be-

¹⁾ X. C. KRÖGER u. K. W. ILLNER, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1940), 209.

²⁾ Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Versuche sind von uns bereits im Jahre 1939/40 durchgeführt. Sie sollten noch durch weitere Versuche ergänzt werden, was jedoch infolge dringlicherer Arbeiten vorerst nicht möglich war.

³⁾ G. W. MOREY, F. C. KRACEK u. N. L. BOWEN, J. Soc. Glass Technol. **14** (1930), 149; **15** (1931), 57.

⁴⁾ P. NIGGLI, Z. anorg. allg. Chem. **98** (1916), 292.

stimmung des Reaktionsverhaltens im quaternären System begrenzen. Des weiteren sind die Umsetzungsdrucke von Quarz und von einigen binären und ternären Silikaten mit dem Doppelcarbonat $K_2Ca(CO_3)_2$ bestimmt und die anfallenden Reaktionsprodukte, soweit möglich, röntgenographisch erfaßt, ohne jedoch, in Anbetracht der häufigen Bivarianz der aufgefundenen Gleichgewichte, vorerst eine vollständige Klärung aller vorliegenden Gleichgewichte und damit die Aufstellung eines endgültigen $p-t$ -Diagramms versuchen zu wollen.

Das Schmelzdiagramm $K_2CO_3-CaCO_3$

Bei den Gemischen aus Kalium- und Calciumcarbonat tritt oberhalb 50 Mol-% $CaCO_3$ beim Einschmelzen in einer Kohlendioxidatmosphäre eine CO_2 -Abspaltung ein¹⁾. Eine Untersuchung des Schmelzverhaltens dieses Teiles des Systems ist also nur bei höheren CO_2 -Drucken möglich. Es wurden daher von uns an Gemischen von 50–80 Mol-% $CaCO_3$ Erhitzungs- und Abkühlungskurven unter einem CO_2 -Druck von 50 Atmosphären aufgenommen. Der dazu benutzte Druckofen in Form eines Autoklavs wird in einer späteren Veröffentlichung über das Schmelzverhalten des Systems $Na_2SiO_3-Na_2Si_2O_5-Na_2CO_3$ näher beschrieben werden. Auf Grund der in den Erhitzungs- und Abkühlungskurven aufgetretenen Wärmeeffekte ist dann das Diagramm der Abb. 1 gezeichnet worden. Bei den Mischungen mit 70 und 75 Mol-% $CaCO_3$ mußte die Temperatur der Primärkristallisation durch Erhitzung der Ausgangsgemische auf Temperaturen oberhalb und unterhalb dieser Temperatur ermittelt werden, da auf den Erhitzungs- und Abkühlungskurven keine deutlichen Effekte auftraten. Der Verlauf der Schmelzkurve konnte so in einer Temperaturspanne von 30–40° eingegabelt werden.

Das Eutektikum zwischen den beiden Doppelcarbonaten liegt bei ~ 60 Mol-% $CaCO_3$ und ~ 790°. Von dort steigt die Schmelzkurve ziemlich gleichmäßig bis zum Schmelzpunkt des $CaCO_3$ (1339°) an. Der Verbindung $K_2Ca_2(CO_3)_3$ kommt so gerade noch ein ver-

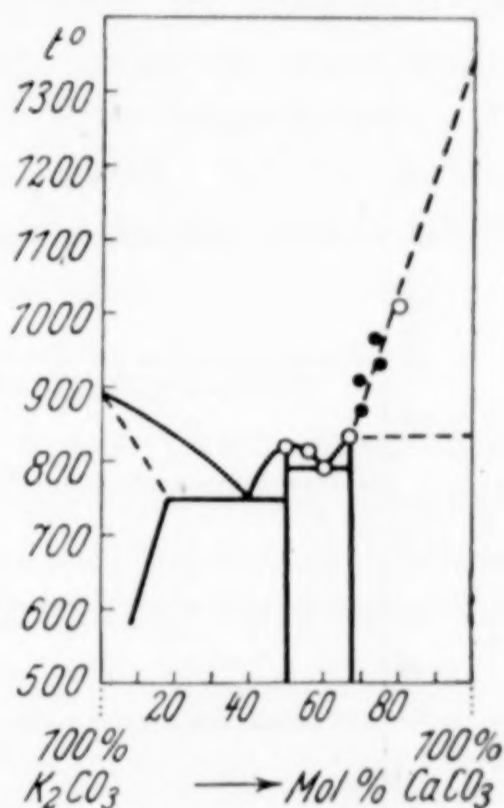


Abb. 1. Schmelzdiagramm $K_2CO_3 + CaCO_3$

Das Eutektikum zwischen den beiden Doppelcarbonaten liegt bei ~ 60 Mol-% $CaCO_3$ und ~ 790°. Von dort steigt die Schmelzkurve ziemlich gleichmäßig bis zum Schmelzpunkt des $CaCO_3$ (1339°) an. Der Verbindung $K_2Ca_2(CO_3)_3$ kommt so gerade noch ein ver-

¹⁾ Vgl. P. NIGGLI, Z. anorg. allg. Chem. 98 (1916), 292.

decktes Maximum zu. Die Schmelztemperatur dieser Verbindung beträgt $\sim 835^\circ$.

Anhaltspunkte für das Auftreten des 2. Doppelcarbonates $K_2Ca_2(CO_3)_3$ ergaben jedoch vor allem die erhaltenen Debyeogramme. In der Abb. 2 geben die Diagramme¹⁾ 1 und 2 die der Ausgangsmaterialien wieder, 3 das Diagramm der Verbindung $K_2Ca(CO_3)_2$ (α),

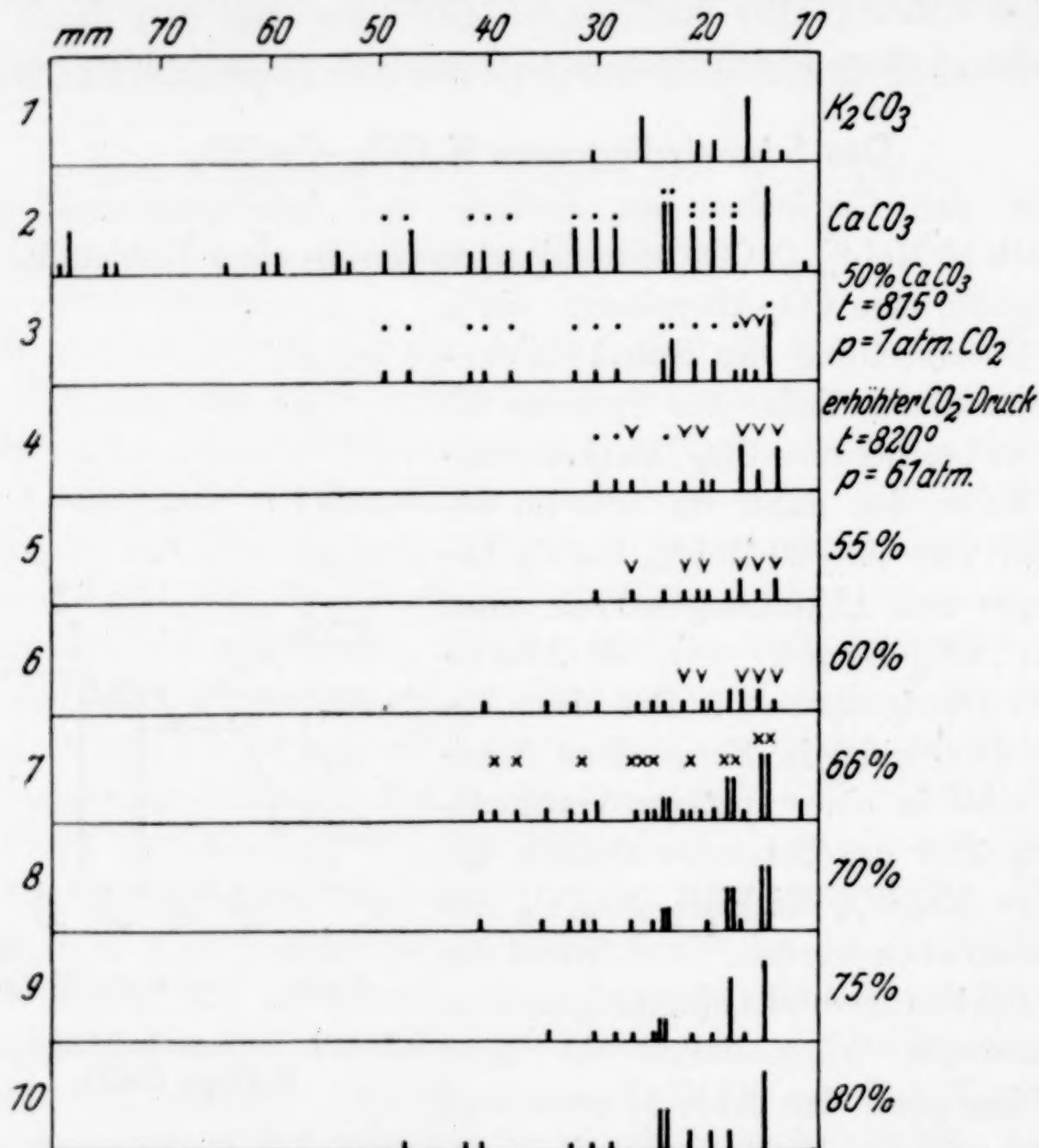


Abb. 2. Debyeogramme des Systems K_2CO_3 - $CaCO_3$

die durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten unter CO_2 von einer Atmosphäre bei 815° erhalten wurde. In diesem Diagramm treten in erster Linie, wie ein Vergleich der durch Punkte gekennzeichneten Linien im Diagramm 2 und 3 lehrt, die Linien des Calcitgitters auf. Nur die beiden angehakten Linien deuten auf eine stattgehabte Verbindungsbildung hin. Demgegenüber besitzt das Röntgenogramm 4, der unter 61 Atmosphären CO_2 bei 820° erschmolze-

¹⁾ Über die Aufnahmebedingungen vgl. C. KRÖGER u. W. GRAESER, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 393.

nen Verbindung $K_2Ca(CO_3)_2$ (μ) einen stark abweichenden Charakter. Nur einige wenige Linien lassen sich noch dem Calcitdiagramm zuordnen, die größere Zahl der (angehakten) Linien ist neu und entspricht auch nicht dem K_2CO_3 -Diagramm. Demnach dürften von der Verbindung $K_2Ca(CO_3)_2$ zwei Modifikationen α und μ vorliegen.

Diese angehakten Linien der μ -Form des $K_2Ca(CO_3)_2$ lassen sich auch noch in den unter erhöhtem Druck erschmolzenen Mischungen mit 55 und 60 Mol-% $CaCO_3$, allerdings mit verringerter Intensität nachweisen, nicht dagegen im Diagramm 7 der Mischung mit 66 Mol-% $CaCO_3$, das wieder einen ganz anderen Charakter besitzt. Die neu auftretenden Linien, darunter Doppellinien von großer Intensität, sind im Diagramm 7 durch Kreuze kenntlich gemacht. Mit weiter zunehmendem $CaCO_3$ -Gehalt nimmt dann auch die Intensität der Linien dieser neuen Verbindung $K_2Ca_2(CO_3)_3$ wieder ab, wobei gleichzeitig die Linien des Calcitgitters (vgl. z. B. Diagramm 10 mit 80 Mol-% $CaCO_3$) wieder auftreten. Das beweist, daß im System $K_2CO_3-CaCO_3$ oberhalb 66 Mol-% $CaCO_3$ die beiden Verbindungen $K_2Ca_2(CO_3)_3$ und $CaCO_3$ nebeneinander vorliegen.

Die Dissoziationsdrucke der Doppelcarbonate

a) $K_2Ca(CO_3)_2$. Das Doppelcarbonat wurde durch Zusammenschmelzen der reinen Ausgangscarbonate bei 820° unter CO_2 -Atmosphäre dargestellt. Die mit je 1 g dieses Doppelcarbonates erhaltenen Druckeinstellungen gibt die Tabelle 1, nachdem adsorbierte Feuchtigkeit bei

Tabelle 1. CO_2 -Drucke von $K_2Ca(CO_3)_2$ (Ni-Einsatzrohr)

t°	p_{mm}	CO_2 -Abbau % insges.	t°	p_{mm}	CO_2 -Abbau % insges.	t°	p_{mm}	CO_2 -Abbau % insges.
448	16	0,7	893	206	9,8	1063	561	23,5
453	10	1,4	951	409		1053	255	29,5
549	9	2,0	957	264		1055	170	32,8
623	8	2,4	857	125	11,5	1051	102	34,7
697	7		742	92		1055	78	40,5
744	17		754	14		1136	51	44,5
798	85		851	81				
853	142		949	233				

280° abgepumpt worden war. Diese Werte sind in der Abb. 3 als volle Kreise eingezeichnet, die Werte eines zweiten Versuches durch Kreuze.

Die Drucke stellen sich in einigen Stunden ein. Bei Temperaturen von 1050° findet eine merkliche Verflüchtigung der Bodenkörperphase statt. Das Debyeogramm des Sublimats zeigte neben einigen unbekannten in erster Linie K_2CO_3 -Linien.

Die bis 800° beobachteten Drucke entsprechen der Reaktion: $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2] = [\text{K}_2\text{CO}_3] + [\text{CaO}] + (\text{CO}_2)$. Da die Drucke schon bei geringem CO_2 -Entzug nicht reproduzierbar sind, das Gleichgewicht also bivariant ist, muß das entstandene K_2CO_3 von $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ in fester Lösung aufgenommen werden. Gleichzeitig wird der Schmelzpunkt des $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ erniedrigt, da das Eutektikum zwischen

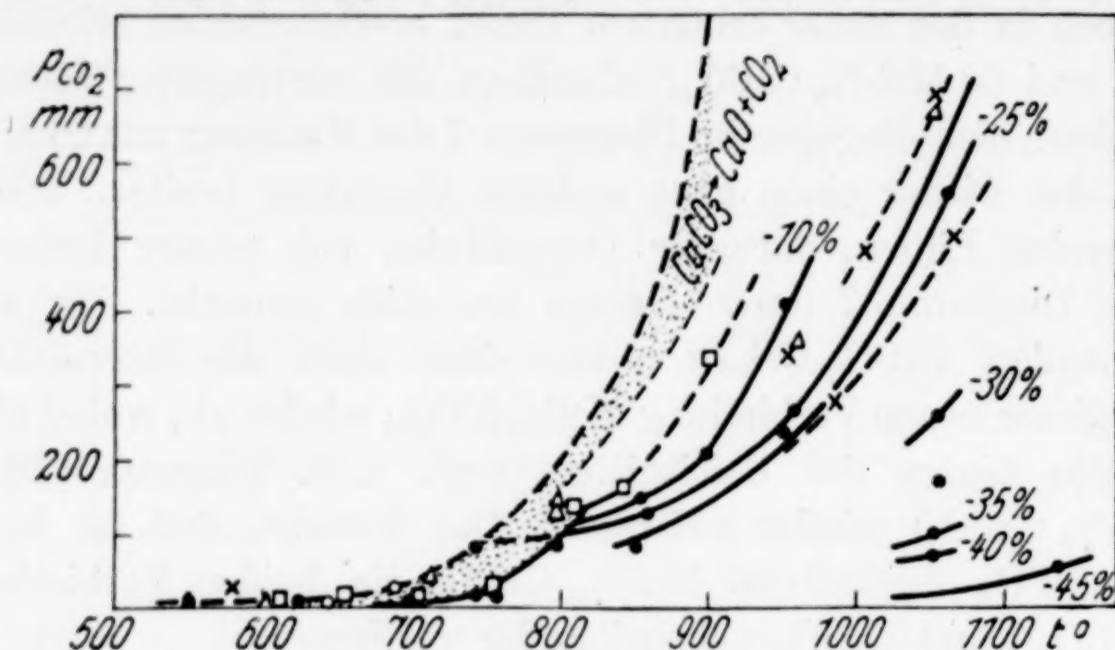


Abb. 3. Dissoziationsdrucke von $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2(\alpha)$ Versuch 1 ●, 2 ×, 3 Δ $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2(\mu)$ Versuch 1 □

$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und K_2CO_3 bei 755° schmilzt. Oberhalb dieser Temperatur und bei höheren Umsätzen liegt dann das bivariate Gleichgewicht $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + [\text{CaO}] + (\text{CO}_2)^1$ vor, wobei mit steigender Temperatur ein immer stärkerer Alkaligehalt in der Gasphase auftritt.

Die beim Erschmelzen unter 45 Atmosphären CO_2 -Druck bei 830° erhaltene μ -Form des $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ liefert ebenfalls anfangs der Tabelle 1 entsprechende Drucke, wie die an 1 g Substanz erhaltenen Werte erweisen, die als Quadrate in der Abb. 3 eingetragen sind.

b) $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$. Die an 0,8458 g der durch Einschmelzen unter 45 Atmosphären CO_2 bei ~ 860° erhaltenen Verbindung beobachteten Drucke gibt die Tabelle 2 und Abb. 4.

Tabelle 2. CO_2 -Drucke von $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (Ni-Rohr, P_2O_5 -Einlage)

t°	p_{mm}	CO_2 -Abbau % insges.	t°	p_{mm}	CO_2 -Abbau % insges.	t°	p_{mm}	CO_2 -Abbau % insges.
720	25		980	178	19,8	1035	(444)	48,3
797	131		1000	194	24,4	782	19	
868	139		928	122		1012	54	
974	381	8,4	1060	424	34,0	1096	(347)	58,5
948	290	15,8	1058	199	38,5	1075	128	

¹⁾ Für den festen Zustand sind eckige, für den gasförmigen runde, für den flüssigen keine Klammern gesetzt.

Die Einstellung der Drucke erfolgt in einigen Stunden. Bei Temperaturen um 1050° konnte wieder eine Sublimation des Bodenkörpers beobachtet werden. Wurde die Druckeinstellung bei diesen Temperaturen über längere Zeiten (~ 200 Stunden) beobachtet, so wurden die höheren, in der Tabelle 2 eingeklammerten Druckwerte gemessen. Ob diese noch wahre Gleichgewichtsdrucke darstellen, sei dahingestellt. Wesentlich ist, daß aus den Schmelzen der Doppelcarbonate bei $\sim 1050^\circ$ eine merkliche Verdampfung einsetzt, die größer als bei reinem K_2CO_3 ist.

Da das Eutektikum zwischen den beiden Doppelcarbonaten bei 790° liegt, folgen die beobachteten Druckeinstellungen dem bi-

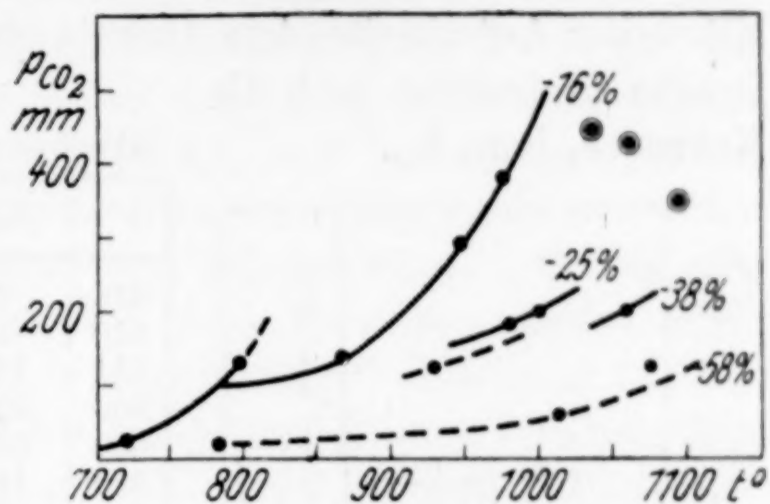


Abb. 4
Dissoziationsdrucke von $K_2Ca_2(CO_3)_3$

varianten Gleichgewicht: $K_2Ca_2(CO_3)_3 = 2[CaO] + K_2CO_3 + 2(CO_2)$, wobei in der Gasphase ebenfalls Carbonat enthalten ist.

Die Reaktion von Quarz mit $K_2Ca(CO_3)_2$

Die Reaktion zwischen den beiden feingepulverten, innig gemischten Ausgangsstoffen findet im festen Zustand statt. Bei höheren Temperaturen tritt ein stärkeres Zusammenbacken ein. Untersucht wurden die Doppelcarbonat-Quarzgemische im Molverhältnis 1:2, 1:4 und 1:6, und zwar wurden die Druckeinstellungen bei Gegenwart von P_2O_5 im Gasraum durchgeführt, da das Substanzgemisch beim Verreiben Feuchtigkeit anzieht. Geringe bei $200-300^\circ$ sich einstellende Drucke wurden abgepumpt. Die sich dann nach Einregulieren bestimmter Temperaturen an den verschiedenen Gemischen sich ergebenden Drucke sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Dabei bedeutet A die insgesamt dem System entzogene CO_2 -Menge in Prozenten, Z die Einstellzeit der Drucke in Stunden, K die Zeit der Druckkonstanz. Nach Einstellen der in diesen Tabellen angekreuzten Drucke wurde dem System CO_2 entzogen und das Substanzgemisch neu verrieben. Die Druckeinstellung beansprucht die üblichen längeren Zeiten. Die Druck-Zeitkurven entsprechen etwa denen im $CaO-SiO_2-CO_2$ -System¹⁾.

¹⁾ Vgl. C. KRÖGER u. K. W. ILLNER, Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936), 206 (Abb. 3) und 210 (Abb. 6).

Mischungsverhältnis 1:2. Die an einem Gemisch von 0,5957 g $K_2Ca(CO_3)_2$ und 0,3003 g SiO_2 erhaltenen Drucke gibt Tabelle 3 wieder. Sie sind in Abb. 5 als offene Kreise eingezeichnet und liegen, bis zu einem $\sim 40\%$ igen Umsatz nur um ein Geringes unterhalb der Kurve k , die die Drucke wiedergibt, die reproduzierbar sowohl beim Mischungsverhältnis 1:4 wie 1:6 erhalten werden. Mit weiter fortschreitendem Umsatz werden dann jedoch niedrigere Drucke beobachtet (vgl. die Kurven k_1 bzw. k_2).

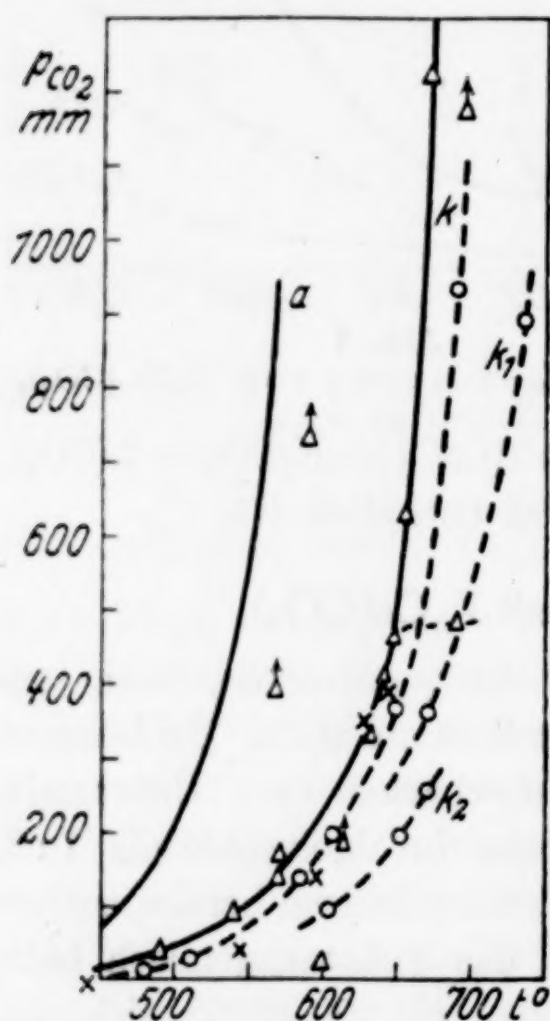


Abb. 5. Reaktionsdrucke der Quarz-Einwirkung auf das Doppelcarbonat

$$K_2Ca(CO_3)_2 + SiO_2 \begin{cases} 1:2 \quad \circ \\ 1:4 \quad \times \\ 1:6 \quad \triangle \end{cases}$$

Tabelle 3
Mischungsverhältnis $K_2Ca(CO_3)_2:2SiO_2$

t°	p_{mm}	$Z_{Std.}$	$K_{Std.}$	$A \%$
478	11	22	18	7,5
510	32	27	21	
611	192	206	18	
690	930	312	72	28,5
650	368+	138	15	34,0
588	140	17	—	
670	358	128	24	
735	890+	624	120	56,0
606	96+	24	—	
655	188+	407	48	58,0
670	257	408	48	

Tabelle 4
Mischungsverhältnis $K_2Ca(CO_3)_2:6SiO_2$

t°	p_{mm}	$Z_{Std.}$	$K_{Std.}$	$A \%$
570	400	48	—	5,7
590	740	120	—	23,4
541	93+	48	15	26,8
573	170	150	30	
654	630	72	—	
694	1181	336	—	
670	1220+	240	20	61,3
488	50	72	20	
571	142	103	96	
612	188	48	—	
630	333	168	24	
642	410+	240	34	71,7
650	460	214	—	
690	478+	144	—	83,8
650	20	144	96	

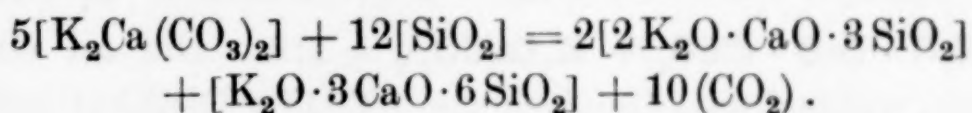
Mischungsverhältnis 1:4. Mit 0,5957 g $K_2Ca(CO_3)_2$ und 0,6006 g SiO_2 wurden folgende Druckeinstellungen innerhalb von etwa je 100 Stunden erhalten:

t°440	545	598	628	645
p_{mm}	.. 4	30	139	345	392

Diese Drucke sind in Abb. 5 als Kreuze eingezeichnet.

Mischungsverhältnis 1:6. Einwaage: 0,5957 g $K_2Ca(CO_3)_2$ und 0,9009 g SiO_2 . Den Verlauf des Versuches gibt Tabelle 4 wieder.

Diese Drucke sind durch Dreiecke in Abb. 5 eingezeichnet, sie folgen der Kurve *k*. Die Drucke sind fast bis zu einem 100%igen CO_2 -Abbau reproduzierbar, wenn man von zwei anfänglichen Druckwerten absieht, die von etwa derselben Höhe sind wie bei der Einwirkung von SiO_2 auf K_2CO_3 bzw. $CaCO_3$ allein (vgl. Kurve *a*). Bei der Einwirkung von Quarz auf $K_2Ca(CO_3)_2$ bilden sich also die beiden binären Metasilikate K_2SiO_3 und $CaSiO_3$ nur in untergeordnetem Maße. Die der Kurve *k* zugeordnete Reaktion verläuft vielmehr unter Bildung ternärer K-Ca-Silikate. Die Drucke waren während der überprüften Zeiten (24—48 Stunden) nicht reversibel; daraus folgt, daß das der Kurve *k* zugeordnete Gleichgewicht metastabil ist. Es kommt also nicht zur Bildung der kieselsäurereicheren ternären Silikate wie des Trisilikats $K_2O \cdot 2CaO \cdot 9SiO_2$ oder der Disilikate $4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2$ und $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, sondern ebenfalls nur zur Bildung des ternären Metasilikats $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ bzw. des Silikats $K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$. Daß die ersteren Silikate in den Druck- und Temperaturbereichen unterhalb der Kurve *k* nicht mehr beständig sind, darüber geben die folgenden Versuche Aufschluß. Der Kurve *k* würde demnach folgende Gleichung zugeordnet sein:



Das Reaktionsverhalten der Disilikate

Die zu den folgenden Umsetzungen verwandten wasserfreien Disilikate waren wie folgt hergestellt:

$2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$: Diese Verbindung kristallisiert nach MOREY, KRACEK und BOWEN¹⁾ immerhin so schwierig, daß die metastabilen Verlängerungen der Kristallisationsflächen von $4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2$ und $K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ in mehreren Gemischen bestimmt werden konnten, ohne die Existenz dieser Verbindung zu vermuten. Nachdem sie aber durch hydrothermale Kristallisation entdeckt worden war, konnte die Verbindung nach 48stündigem Erhitzen auf trockenem Wege bei einer Temperatur nicht weit unterhalb ihres Schmelzpunktes in gut entwickelten Platten erhalten werden. Dementsprechend wurden von uns K_2CO_3 , $CaCO_3$ und Quarz im Molverhältnis 2:1:6 48 Stunden im Platintiegel bei 900° erhitzt, wobei sämtliches Kohlendioxyd ausgetrieben wurde. Die Substanz wurde bei ~965° eingeschmolzen und bei 930° noch 15 Stunden getempert. Da das Produkt noch blasig war, wurde nach erneutem Verreiben das Einschmelzen und

¹⁾ G. W. MOREY, F. C. KRACEK u. N. L. BOWEN, J. Soc. Glass Technol. 14 (1930), 149; 15 (1931), 57.

Tempern noch dreimal wiederholt und im Anschluß daran noch weitere 15 Stunden bei 900° getempert. Die kristalline Substanz ergab das Röntgenogramm 2 der Abb. 6, das von den Diagrammen der Verbindungen $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ (Abb. 6, Diagramm 1 und 3) eindeutig verschieden ist.

$4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2$: Dies ternäre Silikat kristallisiert leicht¹⁾. Die entsprechenden molaren Mengen von K_2CO_3 , CaCO_3 und SiO_2 wurden 72 Stunden bei 800° erhitzt, wodurch alle Kohlensäure entbunden wurde. Nach zweimaligem Einschmelzen bei 950° unter zwischengeschaltetem erneuten Verreiben wurde dann die Substanz noch 16 Stunden bei 900°, 46° unterhalb ihres Schmelzpunktes, getempert. Das Debyeogramm der so erhaltenen Verbindung gibt Diagramm 1 der Abb. 6 wieder.

$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wurde gemäß unseren früheren Angaben hergestellt²⁾

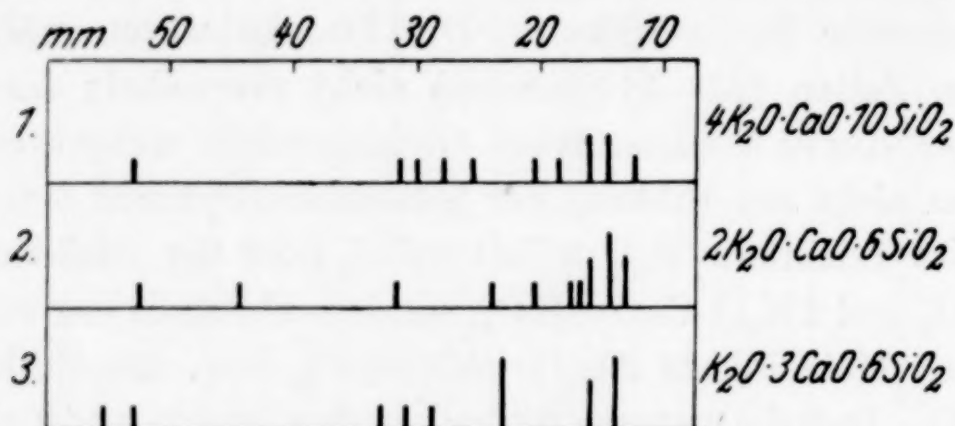


Abb. 6. Debyeogramme der ternären Silikate

Da keine Anhaltspunkte vorlagen, in welcher Weise die Disilikate reagieren würden, wurden folgende Molverhältnisse untersucht:

a) $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 = 1:3$. Die an einem feingepulverten, wasserfreien Gemisch von 0,6048 g Disilikat und 0,7148 g Doppelcarbonat sich einstellenden Drucke geben die Tabelle 5a und die Kreuze der Abb. 7 wieder. Die Einstellung der Drucke beansprucht durchschnittlich 100–200 Stunden. Bis etwa 14% Umsatz folgen sie der Kurve *l* der Abb. 7. Oberhalb 55% Carbonatumsatz liegen die Drucke unterhalb der Kurve *m*. Die Drucke sind also mit steigendem Umsatz nicht reproduzierbar, wohl aber liegt Reversibilität vor.

b) $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 1:1:1$. Einwaage: 0,6048 g Disilikat, 0,2382 g Doppelcarbonat und 0,1382 g K_2CO_3 . Die Tabelle 5b gibt die erhaltenen Drucke wieder (vgl. auch die schwarzen Dreiecke der Abb. 7). Die Einstellung benötigt im Durchschnitt noch nicht 100 Stunden. Die Temperaturabhängigkeit der Anfangsdrucke deutet auf die Bildung von festen Lösungen hin. Innerhalb 20–62% Carbonatumsatz ergeben sich dann reproduzier-

¹⁾ G. W. MOREY, F. C. KRACEK u. N. L. BOWEN, J. Soc. Glass Technol. 14 (1930), 149; 15 (1931), 57.

²⁾ C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935), 257.

bar und bei reversibler Einstellung die Drucke der Kurve *m*. Mit weiter steigendem Umsatz nehmen die Drucke erst langsam, dann stärker ab. Das Eutektikum zwischen $K_2Ca(CO_3)_2$ und dem gesättigten

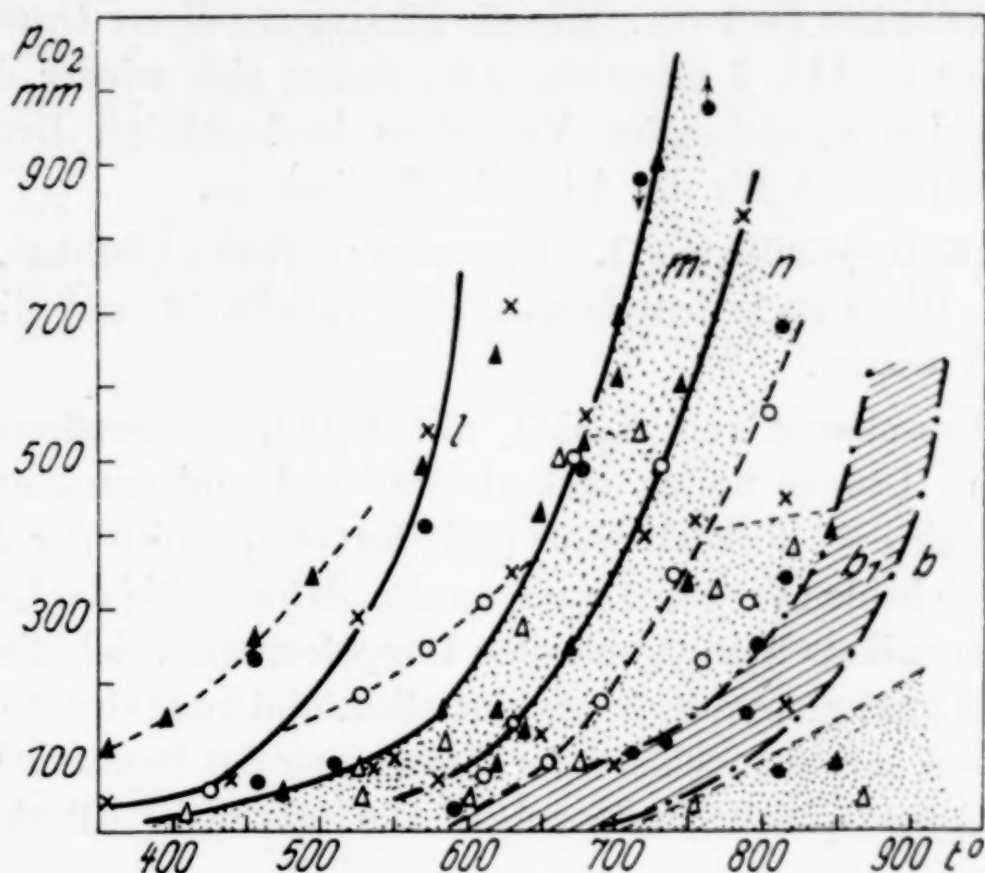


Abb. 7. Reaktionsdrucke der Disilikat-Umsetzung

- | | |
|---|--|
| \times $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 3K_2Ca(CO_3)_2$ | \bullet $K_2Si_2O_5 + K_2Ca(CO_3)_2$ |
| \blacktriangle $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + K_2Ca(CO_3)_2 + K_2CO_3$ | \circ $K_2Si_2O_5 + CaCO_3$ |
| \triangle $4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2 + K_2Ca(CO_3)_2$ | ----- $K_2Si_2O_5 + K_2CO_3$ |

K_2CO_3 -Mischkristall schmilzt bei 755° . Aus dem Debyeogramm des zu $\sim 90\%$ umgesetzten Gemisches folgt, daß sich in erster Linie die Verbindung $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ gebildet hat. Die im Diagramm dieses Reaktionsproduktes (vgl. Diagramm 1 der Abb. 8) angehakten Linien

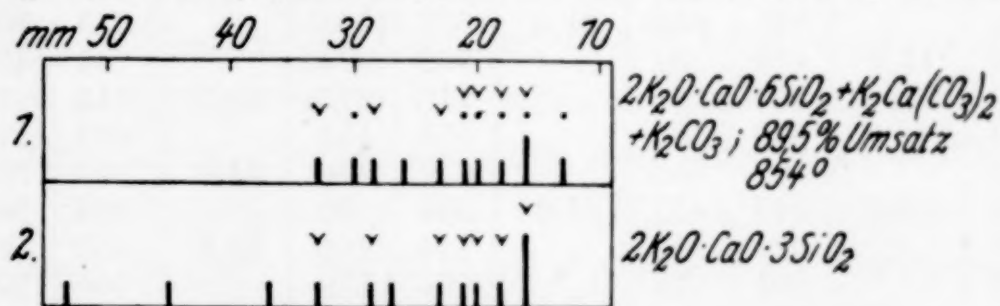


Abb. 8. Röntgenographischer Nachweis der $K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ -Bildung bei der Umsetzung des $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$

entsprechen denen der Verbindung $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ (Diagramm 2, Abb. 8), während die mit einem Punkt angemarkten Linien sich den Ausgangsstoffen zuordnen lassen.

c) $K_2Si_2O_5 + K_2Ca(CO_3)_2 = 1:1$. Die mit 0,4286 g $K_2Si_2O_5$ und 0,4765 g $K_2Ca(CO_3)_2$ erhaltenen Druckeinstellungen gibt die Tabelle 5c wieder. Abgesehen von den niedrigeren Drucken, die sich ganz all-

gemein schneller einstellen, beansprucht die Einstellung hier im Mittel etwa 200 Stunden, mitunter auch beträchtlich länger. Auch tritt mitunter eine sprunghafte Zunahme in der Reaktionsfähigkeit ein. Reversibilität liegt vor. Wie die Eintragung dieser Drucke durch volle Kreise in Abb. 7 erkennen läßt, stellen sich wieder die schon in den beiden vorstehenden Versuchen beobachteten Drucke ein. Dasselbe trifft auch für das folgende Gemisch zu.

d) $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CaCO}_3 = 1:1$. Einwaage: 0,7048 g Disilikat, 0,3336 g Carbonat. Die Druckeinstellungen gibt Tabelle 5d und die Kreise der Abb. 7 wieder.

Der Umsetzung von $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit K_2CO_3 im ternären System zugeordnete Drucke treten erst ab 700° auf und erreichen Atmosphärendruck erst oberhalb 875° [vgl. Kurve b_1 und b der Abb. 6¹]. Die letzteren beiden Versuche erweisen also, daß auch bei der Umsetzung des binären Silikats $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit dem Doppelcarbonat sich die höheren Drucke des quaternären Systems einstellen, und zwar Drucke von derselben Höhe, wie sie auch bei der Umsetzung des ternären Disilikats $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ beobachtet werden. Die intermediäre Bildung dieser

Tabelle 5

Reaktionsdrucke von $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ und K_2SiO_5 (Cu-Rohr, P_2O_5 -Einsatz)

a			b			c			d		
t°	p_{mm}	$A\%$ insges.	t°	p_{mm}	$A\%$ insges.	t°	p_{mm}	$A\%$ insges.	t°	p_{mm}	$A\%$ insges.
352	38		350	106	3,4	458	235	4,3	428	57	
440	72		455	254		458	66		572	244	
525	285		571	483		511	83		610	302	
575	540		621	640	21,8	633	(148)		673	505	17,0
630	712	11,8	475	51		762	(974)		734	495	36,5
551	97	13,8	527	85		718	(875)	30,7	615	79	
533	83		583	162		574	415		690	176	
633	351		702	615		678	490	41,9	740	346	
680	558	23,7	649	431	31,4	594	30		805	562	58,0
580	70		621	163		714	106	43,3	655	98	
651	131		681	526		734	119		760	230	
720	400		702	697		790	160		790	310	
787	823	40,3	730	906	57,6	813	681	60,0			
754	418	49,6	640	147	61,2	797	245				
699	87		621	96		816	347	65,8			
817	450	60,0	669	247		813	80				
815	169		746	599	73,4						
			749	338							
			847	402	87,4						
			851	91	92,4						

¹) Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 257.

Verbindung erfolgt nach folgenden Gleichungen: $3K_2Si_2O_5 + 3K_2Ca(CO_3)_2 = 2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2K_2Ca(CO_3)_2 + 2K_2CO_3$ und $6K_2Si_2O_5 + 3CaCO_3 = 2[2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2] + K_2Ca(CO_3)_2 + K_2CO_3$. Wie aus Abb. 7 zu ersehen ist, werden im Versuch c bis zu einem $\sim 40\%$ igen, bei Versuch d bis zu einem $\sim 20\%$ igen Carbonatumsatz die Drucke der Kurve *l* und *m* beobachtet. Die weiteren Druckeinstellungen fallen in das Gebiet zwischen den Kurven *m* und *b*.

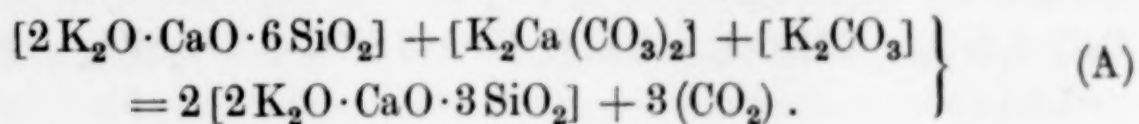
e) $4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2 + K_2Ca(CO_3)_2 = 1:1$. Die an einem Gemisch von 0,8264 g Disilikat und 0,1904 g Carbonat erhaltenen Druckeinstellungen gibt die Tabelle 6 wieder.

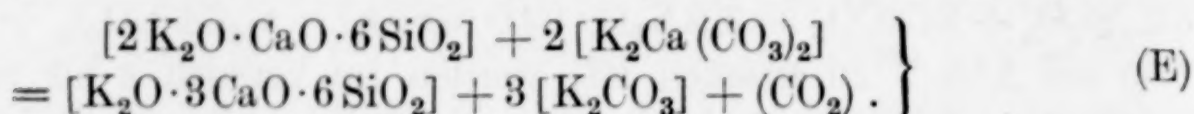
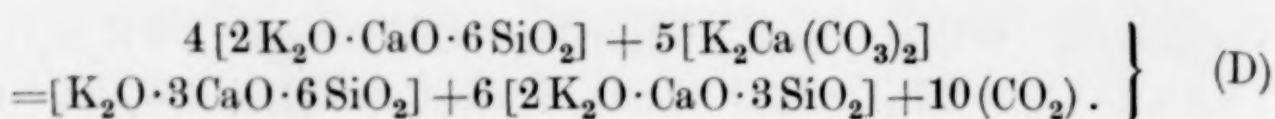
Tabelle 6
 $4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2 + K_2Ca(CO_3)_2$ (Ni-Rohr, P_2O_5 -Einlage)

t°	p_{mm}	$Z_{Std.}$	$K_{Std.}$	$A\%$	t°	p_{mm}	$Z_{Std.}$	$K_{Std.}$	$A\%$
410	19	48	24		678	97	24	20	
527	47	72	24		730	211	360	48	
585	118	120	24		770	331	168	48	
640	276	240	24		820	380	168	150	74,5
663	505	96	80		870	46	72	24	
717	540	48	40	43,0	754	40	24	20	
414	8	48	24		985	50	48	40	77,0
600	39	96	30						

Die Drucke stellen sich im Durchschnitt mit großer Geschwindigkeit ein. Sie sind jedoch nur langsam reversibel. Am Ende des Versuches war die Substanz eingeschmolzen. Wie bei den Versuchen der Tabelle 5 war auch hier nach CO_2 -Entzug die Substanz stets neu verrieben worden. Die Drucke sind in der Abb. 7 als offene Dreiecke eingezeichnet. Man ersieht, daß bis $\sim 43\%$ igem Umsatz die Drucke der Kurve *m* entsprechen. Bei höheren Umsätzen werden Drucke aus dem bivarianten Gebiet zwischen den Kurven *m* und *b* erhalten. Aus dem Röntgenogramm des zu 75% umgesetzten Gemisches konnten über die Natur des oder der entstandenen Reaktionsprodukte keine eindeutigen Aufschlüsse gewonnen werden.

Aus der Abb. 7 folgt, daß sowohl bei der Umsetzung von $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ mit $K_2Ca(CO_3)_2$ allein als auch im Gemisch mit K_2CO_3 dieselben Drucke erhalten werden. Da im ersteren Falle Doppelcarbonat im Überschuß angewandt wurde, kann die Umsetzung sowohl nach Gleichung (A) als auch nach Gleichung (D) erfolgt sein.

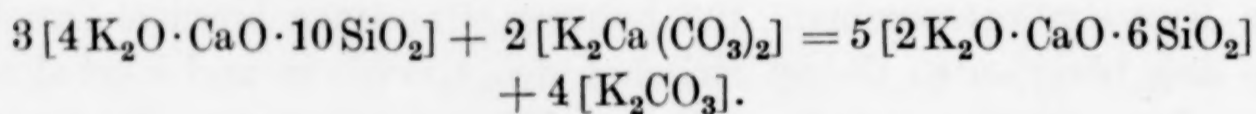




Für eine Umsetzung gemäß Gleichung (D) spricht jedoch, daß beim Versuch b (Tabelle 5), Ausgangsgemisch entsprechend (A), die Werte der Kurve *m* nicht bis zu einem 100%igen, sondern nur bis zu einem ~62%igen CO_2 -Abbau reproduzierbar sind. Die sich dann hier wie beim Versuch a weiter einstellenden — etwa der Kurve *n* entsprechenden — niederen Drucke ergeben sich aus dem weiteren Umsatz der entstandenen Silikate $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, dem das Gleichgewicht $[\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + 2[2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2] + 7[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2] = 12[\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 14(\text{CO}_2)$ zugrunde liegt.

Die in den beiden Versuchen a) und b) beobachteten anfänglichen höheren, etwa der Kurve *l* entsprechenden Drucke sind durch das Auftreten fester Lösungen bedingt. Möglicherweise kann auch eine Umsetzung nach Gleichung (E) vorliegen. Ein Sextupelpunkt, zu dem diese drei Gleichgewichte gehören, liegt jedoch nicht vor, da die beobachtete Folge der Gleichgewichte (A), (D) und (E) nicht in Übereinstimmung mit dem ableitbaren *p-t*-Diagramm steht.

Aus dem Vergleich des Umsetzungsverhaltens des Disilikates $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2$ mit dem der beiden anderen Disilikate ist zu folgern, daß $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2$ im Kontakt mit dem Doppelcarbonat $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ bei den Temperaturen und Drucken seiner Umsetzung nicht mehr stabil ist, sondern daß es sich dann schon gemäß folgender Gleichung umgelagert hat:



Infolgedessen werden auch beim Molverhältnis 1:1 (Tabelle 6), dem dann die Zusammensetzung $5[2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + 4[\text{K}_2\text{CO}_3] + [\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ zukommt, Drucke gemäß Kurve *m* (Abb. 7) beobachtet, der ja das obige Gleichgewicht (D) zugeordnet ist. Diesem Gleichgewicht entsprechend, können sich nur, unter Einstellen von Drucken der Kurve *m*, 33% des eingegebenen Carbonates umsetzen, wie es ja auch beim Versuch (vgl. Tabelle 6, ~43%) der Fall war. Dann müssen die Drucke absinken, da jetzt nur noch Reaktion nach $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 3\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\text{K}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CO}_2$ erfolgen kann.

Die Umsetzung der Metasilikate

Nach MOREY, KRACEK und BOWEN bildet sich das Metasilikat $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ leicht bei allen Temperaturen, bei denen es stabil ist. Zu seiner Herstellung wurde daher aus dem entsprechend molaren Gemisch von K_2CO_3 , $CaCO_3$ und Quarz bei 700–800° die Kohlensäure ausgetrieben, bei 1150° eingeschmolzen, abgeschreckt und das klare Glas bei 950° zur Auskristallisation gebracht. Diagramm 2 der Abb. 8 (S. 279) gibt das Debyeogramm dieses Produktes wieder. Die Herstellung des Calciummetasilikates erfolgte nach unseren früheren Angaben¹⁾.

An folgenden Gemischen wurde die Druckeinstellung untersucht:

a) $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2 + K_2Ca(CO_3)_2 + CaCO_3 = 1 : 1 : 1$. Einwaage: 0,5662 g, 0,3180 g und 0,1333 g. Anfangs werden Drucke erhalten, die nur wenig unterhalb der Kurve *m* der Abb. 7 liegen (472° → 40 mm, 567° → 102 mm, 630° → 244 mm, 687° → 504 mm, 726° → 557 mm) und deren Einstellung erhebliche Zeiten beansprucht. Jedoch schon nach ~22%igem Carbonatumsatz (bis ~50%) werden etwa der $CaCO_3$ -Dissoziation entsprechende Drucke erhalten. Anschließend zwischen 800–1000° Drucke aus dem Dissoziationsbereich des $K_2Ca(CO_3)_2$. Ein entsprechendes Verhalten ergibt sich am folgenden, gleichzusammengesetzten Gemisch.

b) $CaSiO_3 + K_2CO_3 = 1 : 1$. Einwaage: 0,4645 g und 0,5527 g. Bis 700° stellen sich nur geringe Drucke ein. Dann tritt jedoch eine starke Drucksteigerung auf (714° → 390 mm, 742° → 520 mm). Zwischen 10–22%igem Carbonatumsatz überschreiten die Drucke immer noch um ~100 mm die der $CaCO_3$ -Dissoziation, um dann in das Gebiet der Doppelcarbonatdissoziation abzusinken.

c) $CaSiO_3 + K_2Ca(CO_3)_2 = 1 : 1$. Einwaage: 0,2322 g und 0,4762 g. Nach anfänglichen Reaktionshemmungen stellen sich reversibel bei 765° → 935 mm ein, nach CO_2 -Entzug (~28% Abbau) wird sogar bei 675° ein Druck von 533 mm erhalten, der den anfänglichen Umsetzungsdrucken des $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ entspricht. Mit steigender Temperatur werden noch folgende Drucke beobachtet: 755° → 660 mm (55% CO_2 -Abbau), 760° → 595 mm (78% CO_2 -Abbau). Die Drucke stellen sich innerhalb 24–48 Stunden ein. Anschließend bei 800–1000° Drucke aus dem $K_2Ca(CO_3)_2$ -Dissoziationsgebiet.

Die vorstehenden Drucke zeigen, daß das ternäre Metasilikat unterhalb der Kurve *m* beständig ist, wenn man von den anfänglichen, bis zu 20% Umsatz erhaltenen Drucken absieht, die durch das Auftreten fester Lösungen bei der Einstellung nach dem Gleichgewicht $K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2 + 2[2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2] + 7K_2Ca(CO_3)_2 = 12[K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2] + 14(CO_2)$ bedingt sein können. Auffallend ist, daß beim Gemisch $CaSiO_3 + K_2Ca(CO_3)_2$ zwischen 50 und 78%igem CO_2 -Abbau höhere Drucke, als sie der $CaCO_3$ -Dissoziation entsprechen, gefunden werden. Das kann mit einer Bildung von Orthosilikaten Ca_2SiO_4 bzw. $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ allein nicht erklärt werden²⁾. Auch reines Calciumorthosilikat Ca_2SiO_4 liefert bei der Umsetzung mit K_2CO_3 im Molverhältnis 1 : 1 noch höhere Drucke, als sie der Dissoziation des Kaliumcarbonates entsprechen. Es findet also zum mindesten eine Umsetzung nach $Ca_2SiO_4 + 2K_2CO_3 = K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 + K_2Ca(CO_3)_2$ statt.

¹⁾ C. KRÖGER u. K. W. ILLNER, Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936), 213 unter B.

²⁾ Vgl. dazu auch P. NIGGLI, Z. anorg. allg. Chem. **98** (1914), 300, wobei zu beachten ist, daß NIGGLI die Bildung ternärer Kalium-Calciumsilikate nicht kannte.

Zusammenfassung

Das Schmelzdiagramm des Systems $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ wurde vervollständigt und die Dissoziationsdrucke der beiden vorliegenden Doppelcarbonate $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ bestimmt.

Bei der Einwirkung von reichlich Quarz auf das Doppelcarbonat $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ergeben sich reproduzierbar, aber nicht reversibel, die Drucke der Kurve *k*. Die Einwirkung erfolgt gemäß der Gleichung $12[\text{SiO}_2] + 5[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2] = [\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + 2[2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2] + 10(\text{CO}_2)$. Das zugehörige stabile Gleichgewicht ist jedoch folgendes: $2[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2] + [\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 9\text{SiO}_2] = [\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + [2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2] + 4(\text{CO}_2)$. Aus dem Umsetzungsverhalten des ternären Metasilikates folgt, daß das gemeinsame Stabilitätsfeld von $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ und $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ nur klein ist. Infolgedessen kommt es bei der Einwirkung von wenig SiO_2 auf $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, etwa bei den Molverhältnissen 1 : 1 und 2 : 1 zur Bildung von Orthosilikat ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) neben Metasilikat.

Der Beständigkeitsbereich der binären und ternären Disilikate im quaternären System $\text{K}_2\text{O--CaO--SiO}_2\text{--CO}_2$ ist wesentlich kleiner als der der binären Disilikate im ternären System $\text{K}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$. Das Umsetzungsverhalten ist hauptsächlich charakterisiert durch das Gleichgewicht: $4[2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + 5[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2] = \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 6[2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2] + 10(\text{CO}_2)$, dem die Kurve *m* zugeordnet ist, die durch ihren Temperaturkoeffizienten charakteristisch von der Kurve *k* unterschieden ist. Obwohl sich die Kurven *k* und *m* im *p-t*-Diagramm überschneiden, liegt ein Sextupelpunkt mit den Phasen: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 9\text{SiO}_2$, $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und CO_2 nicht vor.

Das Umsetzungsverhalten des Disilikates $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2$ ist im wesentlichen durch die Reaktion $3[4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2] + 2[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2] = 5[2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + 4[\text{K}_2\text{CO}_3]$ bestimmt.

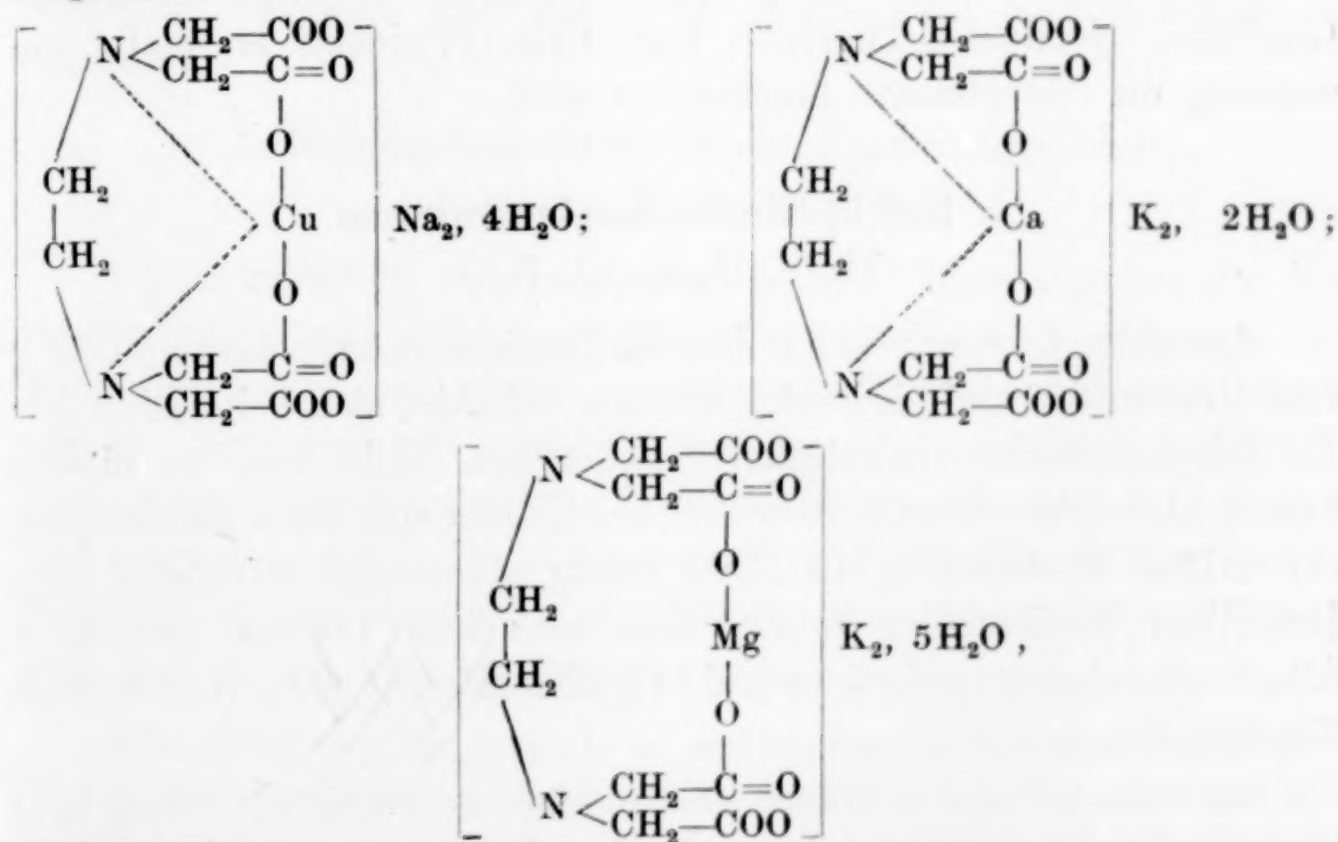
Posen, Institut für Anorganische Chemie und Chemische Technologie der Reichsuniversität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1943.

Komplexverbindungen und Salze der Äthylendiamintetraessigsäure

Von H. BRINTZINGER, H. THIELE und URSULA MÜLLER

Die ersten Schwermetallkomplexverbindungen der Äthylendiamintetraessigsäure sind von H. BRINTZINGER¹⁾ angegeben und für die Herstellung galvanischer Bäder, insbesondere zur Verkupferung, Verzinkung und Vernickelung eingesetzt worden. Später veröffentlichten etwa gleichzeitig P. PFEIFFER und W. OFFERMANN²⁾ sowie H. BRINTZINGER und G. HESSE³⁾ über einige Komplexverbindungen bzw. Salze der Äthylendiamintetraessigsäure. PFEIFFER und OFFERMANN beschrieben das Natrium- und das Kupfersalz der Kupferäthylendiamintetraessigsäure sowie die Kaliumsalze der Calciumäthylendiamintetraessigsäure bzw. der Magnesiumäthylendiamintetraessigsäure:

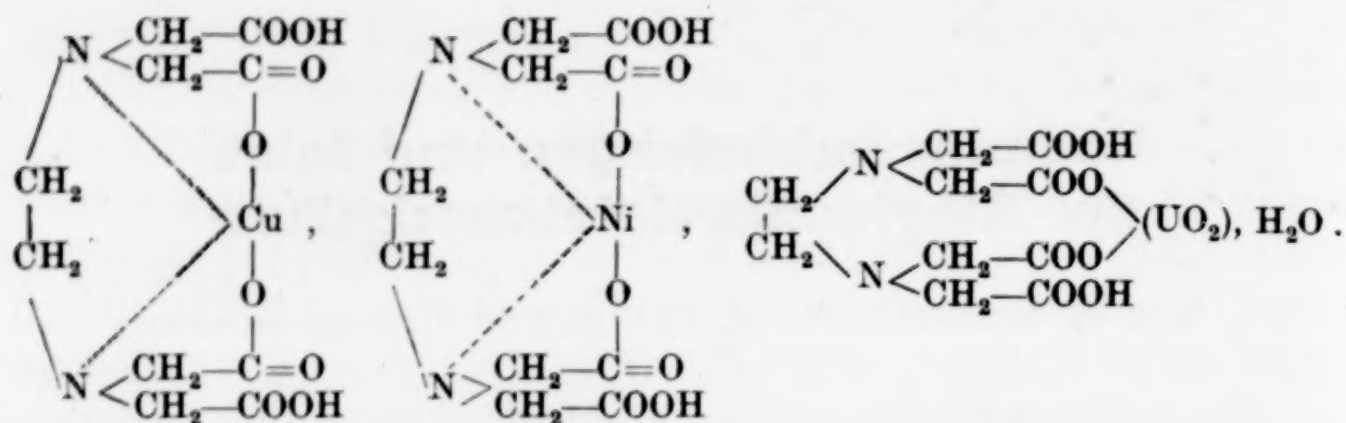


¹⁾ H. BRINTZINGER, DRPa. B. 187071 VI/48a (1. 4. 1939); DRPa. B. 196438 VIa/48a (9. 12. 1941); DRP. 731102 Kl. 48a.

²⁾ P. PFEIFFER u. W. OFFERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **75** (1942), 1.

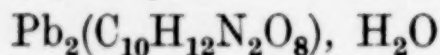
³⁾ H. BRINTZINGER u. G. HESSE, Z. anorg. allg. Chem. **249** (1942), 113.

während H. BRINTZINGER und G. HESSE die Kupferäthylendiamintetraessigsäure, die Nickeläthylendiamintetraessigsäure und das sekundäre Uranyläthylendiamintetraacetat darstellten:



Die Äthylendiamintetraessigsäure bildet also mit Kupfer-, Nickel-, Calcium- und Magnesiumionen innere Komplexverbindungen, wobei die Zentralionen an der Ausbildung von drei Fünfringen beteiligt sind; mit Uranylion vermag aber die Äthylendiamintetraessigsäure keine solche innere Komplexverbindung, sondern nur ein sekundäres Salz zu bilden. Es erschien nun interessant, weitere Verbindungen der Äthylendiamintetraessigsäure mit anderen zwei-, drei- und vierwertigen Metallionen darzustellen, um zu sehen, welche Arten von Verbindungen hierbei auftreten. So wurden Äthylendiamintetraessigsäureverbindungen mit Blei(II)-, Kobalt(III)-, Chrom(III)-, Eisen(III)-, Lanthan-, Neodym-, Thorium- und Uran(IV)-ionen erstmalig gewonnen, die nachstehend beschrieben sind.

1. Blei(II)-äthylendiamintetraacetat



Aus einer Lösung von 5 g Äthylendiamintetraessigsäure und 5,7 g Bleinitrat in 800 cm³ siedenden Wassers scheidet sich beim Einengen die Äthylendiamintetraessigsäure wieder aus. Gibt man zu diesem Ansatz aber Wasserstoffperoxyd zu, so scheidet sich beim Eindampfen ein weißer Niederschlag in Form seidig glänzender Blättchen aus. Denselben Niederschlag erhält man aus einer Lösung von 5,8 g Äthylendiamintetraessigsäure und 13 g Bleiacetat in 800 g Wasser beim Eindampfen.

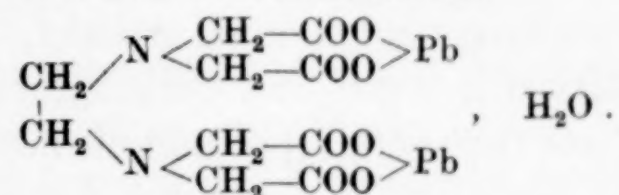
Die Blättchen sind in Wasser schwer löslich; sie werden zur Reinigung in Wasser aufgeschlämmt und ausgekocht, hierauf abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Erwärmen im elektrischen Trockenschrank auf 160° C erleiden die Blättchen einen Gewichtsverlust von 2,62%, was einem Kristallwassergehalt von 1 Mol (theoretisch: 2,50% Gewichtsabnahme) entspricht.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz gab folgende Werte:

Ber. (°/o):	Pb 57,51	N 3,89	C 16,65	H 1,96	H ₂ O 2,50	O (Rest) 19,99
Gef.	„ 57,08	„ 3,93	„ 16,56	„ 2,03	„ 2,62	„ „ 20,40

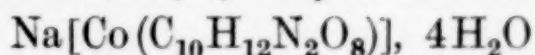
Die wäßrige Lösung der Substanz zeigte folgende Reaktionen: Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht Bleisulfid, Schwefelsäure fällt Bleisulfat, bei Zugabe von Kaliumjodid bildet sich gelbes Bleijodid und Kaliumchromat liefert gelbes Bleichromat. Die Verbindung gibt also alle Reaktionen von Bleiionen, das Blei ist daher nicht komplex, sondern salzartig an die Äthylendiamintetraessigsäure gebunden. In der bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd auskristallisierten Verbindung ließ sich etwa vorhandenes Kristallwasserstoffperoxyd durch keine Reaktion nachweisen, eine Notwendigkeit der Zugabe von H₂O₂ bei der Darstellung aus Bleinitrat und Äthylendiamintetraessigsäure ist daher nicht einzusehen.

Auf Grund der Analyse sowie der angeführten Reaktionen ist die Verbindung folgendermaßen zu formulieren:



Somit wurde zum erstenmal ein Salz der Äthylendiamintetraessigsäure erhalten, das auf 1 Mol Säure zwei Schwermetallionen enthält.

2. Natrium-Kobalt(III)-äthylendiamintetraacetat



5 g Kobaltsulfat werden in etwa 300 cm³ Wasser gelöst, bis zum Sieden erhitzt und mit 5,2 g fester Äthylendiamintetraessigsäure versetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich hierbei von rosa nach rotviolett. Nun wird mit reichlich Natriumchlorit oxydiert, wobei die Lösung eine dunkel rotviolette Farbe annimmt. Sie wird heiß filtriert und stark eingeeengt. Nach längerem Stehen scheiden sich rotviolette Stäbchen ab, die abgesaugt, aus heißem Wasser zweimal umkristallisiert und an der Luft getrocknet werden.

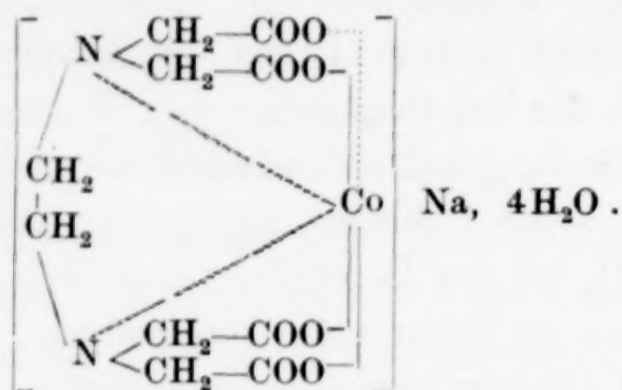
Beim Erwärmen der Kristalle im elektrischen Trockenschrank auf 150° C bis zur Gewichtskonstanz trat ein Gewichtsverlust von 16,38% ein, was einem Gehalt von 4 Mol Kristallwasser entspricht (theoretisch: 16,30% Gewichtsabnahme).

Analyse:

Ber. (°/o):	Co 13,33	N 6,34	C 27,14	H 4,56	H ₂ O 16,30	Na + O (Rest) 48,63
Gef.	„ 13,74	„ 6,40	„ 26,95	„ 4,53	„ 16,38	„ „ 48,38

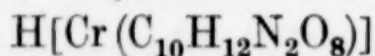
Mit der wäßrigen Lösung der Substanz wurden folgende Reaktionen durchgeführt: Mit Natronlauge, Ammoniak sowie Ammoniumrhodanid tritt keinerlei Veränderung ein, Kaliumcyanid entfärbt die Lösung und bildet $K_3[Co(CN)_6]$, Ammoniumsulfid bewirkt eine geringe Abscheidung von Kobaltsulfid.

Die Verbindung enthält also das Kobalt komplex gebunden, es kommt ihr daher folgende Formulierung zu:



Die koordinative Sechszähligkeit des dreiwertigen Kobaltions in dieser Komplexverbindung wird dadurch erreicht, daß die drei Hauptvalenzen des Kobalts sich gegen drei Carboxylgruppen, eine Nebenvalenz gegen die vierte Carboxylgruppe und die zwei restlichen Nebenvalenzen gegen die beiden Stickstoffatome der Äthylendiamintetraessigsäure betätigen.

3. Chrom(III)-äthylendiamintetraessigsäure

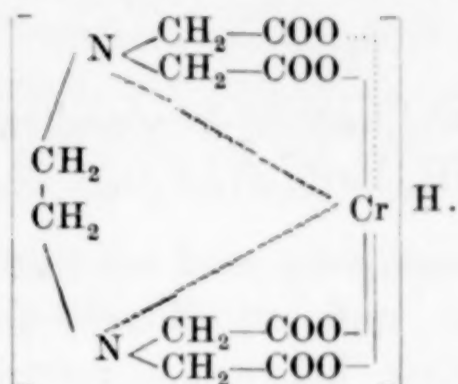


Bei Zugabe einer Spur Chrom(II)-salz lösen sich 5 g wasserfreies Chrom(III)-chlorid stürmisch in Wasser mit dunkelgrüner Farbe. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und dazu 9,2 g feste Äthylendiamintetraessigsäure gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von Grün nach Violett ändert. Es wird heiß filtriert und eingedampft. Nach einiger Zeit setzen sich am Boden des Becherglases dunkelvioletten, unregelmäßige Kristalle ab. Außerdem kristallisiert noch schwach violett gefärbte, durch Chrom(III)-verbindung verunreinigte Äthylendiamintetraessigsäure aus, die sich aber leicht von den am Boden festsitzenden dunkelvioletten Kristallen abgießen läßt. Die dunkelvioletten Kristalle werden dann vom Becherglasboden abgenommen und aus Wasser, worin sie leicht löslich sind, umkristallisiert.

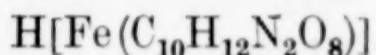
Durch Trocknen bei 120° C im elektrischen Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz tritt ein Gewichtsverlust von 0,98% ein (anhaftende Feuchtigkeit).

Analyse:	Ber. (%)	Cr 15,25	N 8,21	H ₂ O —
	Gef.	„ 14,84	„ 8,31	„ 0,98

Mit der wäßrigen Lösung der Substanz wurden folgende Versuche durchgeführt: Zugabe von Natronlauge oder Ammoniak bewirkte keinen Niederschlag, sondern Veränderung der Farbe nach Blau. Das Chrom ist offensichtlich komplex gebunden. Die Verbindung ist demnach folgendermaßen zu formulieren:



4. Eisen(III)-äthylendiamintetraessigsäure

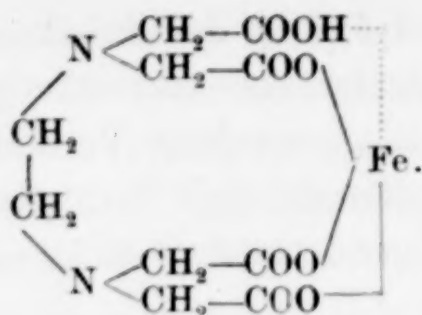


Aus einer Eisenalaunlösung wird mit Ammoniak Eisenhydroxyd gefällt und der Niederschlag mit Wasser durch öfteres Dekantieren bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks ausgewaschen. Hierauf wird die Eisenhydroxydaufschlammung in der Siedehitze mit fester Äthylendiamintetraessigsäure versetzt, wobei darauf zu achten ist, daß noch etwas Eisenhydroxyd ungelöst bleibt. Man filtriert dieses ab und engt die goldgelbe Lösung stark ein. Nach tagelangem Stehen scheiden sich goldgelbe, unregelmäßige Kristalle ab, die aus Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet werden. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich.

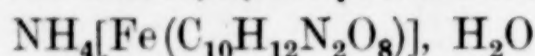
Beim Erwärmen im elektrischen Trockenschrank auf 130° C bis zur Gewichtskonstanz färben sich die Kristalle orangegelb und verlieren 1,13% ihres Gewichtes (anhaftende Feuchtigkeit). Nach dem Abkühlen geht die Farbe wieder in Goldgelb über.

Analyse:	Ber. (‰):	Fe 16,19	N 8,12	H ₂ O —
	Gef.	„ 15,85	„ 8,22	„ 1,13

Die wäßrige Lösung der Substanz gab folgende Reaktionen: Ammoniak: tiefrote Färbung, keinen Niederschlag; Ammoniumsulfid: schwarzer Niederschlag; Natronlauge: rotbrauner Niederschlag; Ammoniumrhodanid: Rotfärbung der Lösung; Kaliumcyanoferrat(II): Berliner Blau. Das Eisenion ist also nur schwach komplex, in der Hauptsache salzartig gebunden. Die Verbindung entspricht daher im wesentlichen der folgenden Formulierung:



5. Ammonium-Eisen(III)-äthylendiamintetraacetat



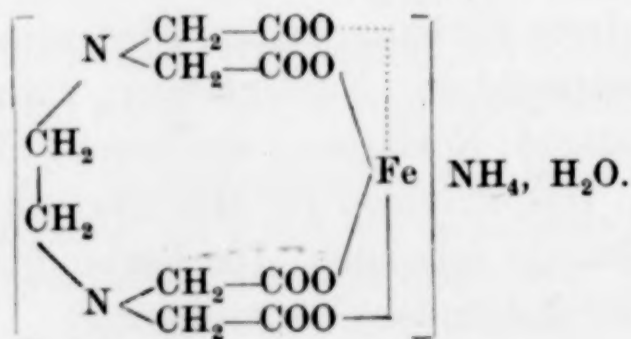
Aus einer Eisenalaunlösung wird mit überschüssigem Ammoniak Eisenhydroxyd gefällt und zu dieser ammoniakalischen Aufschlammung so viel feste Äthylendiamintetraessigsäure zugegeben, bis sich der größte Teil des Niederschlags gelöst hat. Das restliche Eisenhydroxyd wird in der Siedehitze abfiltriert und die dunkelrote Lösung stark eingengt. Nach tagelangem Stehen scheiden sich aus der noch schwach ammoniakalischen Lösung gelbbraune, unregelmäßige Kristalle ab, die abfiltriert und aus Wasser, in dem sie sehr leicht löslich sind, umkristallisiert werden. Die Substanz wird an der Luft getrocknet.

Beim Erwärmen der Verbindung im elektrischen Trockenschrank auf 120° C bis zur Gewichtskonstanz (oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung und Verfärbung ein) wurde eine Gewichtsabnahme von 4,84% festgestellt, die dem Verlust von 1 Mol Kristallwasser entspricht (theoretisch: 4,74%).

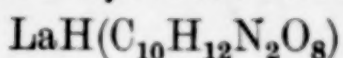
Analyse:	Ber. (‰):	Fe 14,70	N 11,06	H ₂ O 4,74
	Gef.	„ 14,54	„ 11,22	„ 4,84

Mit der wäßrigen Lösung der Substanz ergaben sich folgende Reaktionen: Ammoniumsulfid: schwarzer Niederschlag; Natronlauge: Eisenhydroxyd; Kaliumcyanoferrat (II): Berliner Blau; Ammoniumrhodanid in salzsaurer Lösung: Rotfärbung der Lösung. Ammoniak: tiefrote Färbung der Lösung, kein Niederschlag.

Es handelt sich also offenbar um eine schwach komplexe Verbindung, aus deren Analyse und Verhalten sich folgende Formulierung ergibt:



6. Lanthan-äthylendiamintetraacetat



5,9 g Lanthansulfat werden in etwa 700 cm³ Wasser aufgeschlämmt, erhitzt und hierzu 5 g feste Äthylendiamintetraessigsäure gegeben. Es bildet sich sofort ein äußerst feinpulvriger, weißer Niederschlag, der die Flüssigkeit milchig trüb erscheinen läßt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zur Reinigung mehrmals in siedendem Wasser aufgeschlämmt und dann an der Luft getrocknet. Er ist in Wasser sehr schwer löslich.

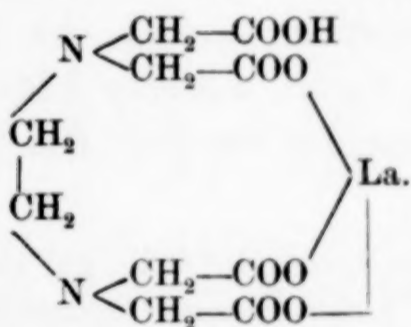
Beim Trocknen bei 135° C bis zur Gewichtskonstanz tritt ein Gewichtsverlust von 0,83% ein (anhaftende Feuchtigkeit).

Analyse:

Ber. (%)	La	32,46	N	6,54	C	28,04	H	3,06	H ₂ O	—	O (Rest)	29,91
Gef.	„	32,03	„	6,57	„	28,18	„	3,44	„	0,83	„	29,78

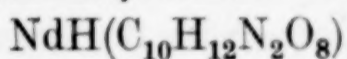
Die weißen Kriställchen sind in Wasser praktisch unlöslich, die wäßrige Lösung enthält daher auch keine nachweisbare Menge Lanthanion.

Wir nehmen für die Verbindung folgende Formulierung an:



Auf die außerordentliche Schwerlöslichkeit des Lanthan-äthylentetraacetats lassen sich sowohl eine Bestimmungsmethode für Lanthan als auch Trennungsmethoden dieses Ions von anderen aufbauen, worüber später berichtet werden wird.

7. Neodym-äthylendiamintetraacetat



Zu einer Lösung von 4 g Neodymchlorid in etwa 800 cm³ siedendem Wasser wird so viel Äthylendiamintetraessigsäure gegeben wie sich gerade noch löst. Die Lösung wird heiß filtriert, nach längerem Eindampfen fällt ein feinpulvriger, schwach rosafarbiger Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, aus heißem Wasser umkristallisiert und hierauf an der Luft getrocknet.

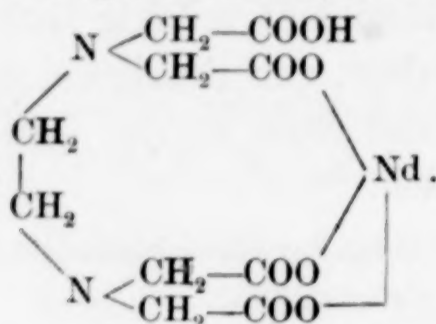
Der Gewichtsverlust beim Trocknen der Substanz bei 120° C bis zur Gewichtskonstanz betrug 0,65% (anhaftende Feuchtigkeit).

Analyse:

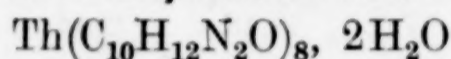
Ber. (%)	Nd 33,29	N 6,46	C 27,69	H 3,02	H ₂ O —	O (Rest) 29,53
Gef.	„ 32,88	„ 6,59	„ 27,71	„ 3,38	„ 0,65	„ „ 29,44

Die Reaktion der wäßrigen Lösung auf Neodym mit Oxalsäure gab einen feinkristallinen, weißen Niederschlag.

Die Verbindung ist folgendermaßen zu formulieren:



8. Thorium-äthylendiamintetraacetat



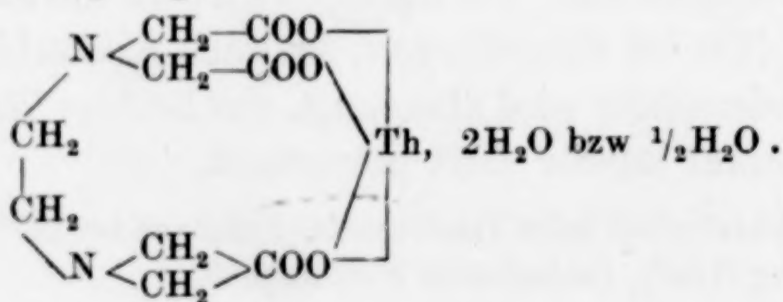
Zu einer siedenden Lösung von 5,3 g Äthylendiamintetraessigsäure in etwa 700 cm³ Wasser werden 10 g Thoriumnitrat gegeben, die sich leicht lösen. Die Lösung wird filtriert und etwas eingengt, worauf feine weiße, schillernde Blättchen ausfallen, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Aus dem Filtrat kann durch weiteres Einengen noch eine weitere Menge der Substanz gewonnen werden. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Sie verliert beim Trocknen bei 140° C bis zur Gewichtskonstanz 4,90% ihres Gewichts, das sind 1½ Mol Kristallwasser (theoretisch: 4,94%). Erst durch Erwärmen auf 214° C tritt ein Gesamtgewichtsverlust von 6,42% ein, was einem Kristallwassergehalt von 2 Mol (theoretisch: 6,48% Gewichtsabnahme) entspricht.

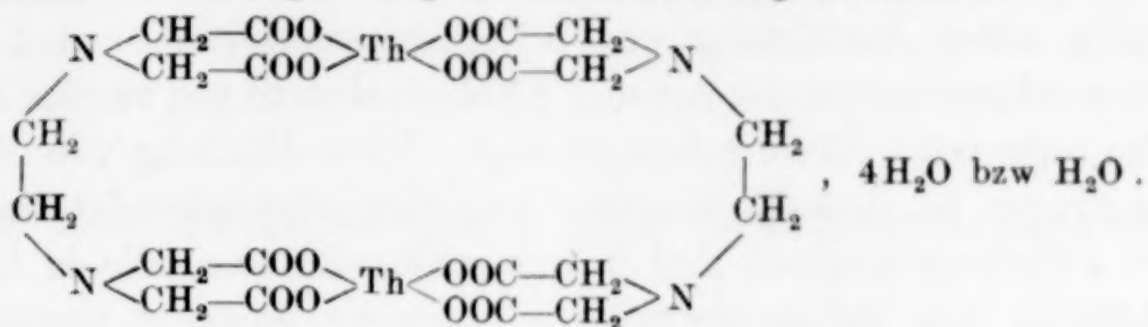
Analyse:

Ber. (%):	Th 41,73	N 5,04	C 21,57	H 2,90	H ₂ O 6,48	O (Rest) 28,76
Gef.	„ 41,72	„ 5,05	„ 21,56	„ 3,05	„ 6,42	„ „ 28,62

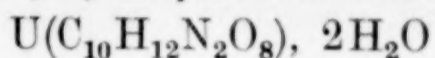
Die wäßrige Lösung der Substanz gab folgende Thoriumreaktionen: mit Natronlauge: weißer flockiger Niederschlag; mit Oxalsäure: weißer, feinkristalliner Niederschlag. Es ist daher anzunehmen, daß das Thoriumion salzartig gebunden ist, wodurch sich nachstehende Formulierung ergibt:



Aus der Existenz des sehr beständigen Halbhydrats könnte man auch auf das Vorliegen folgender Verbindung schließen:



9. Uran(IV)-äthylendiamintetraacetat



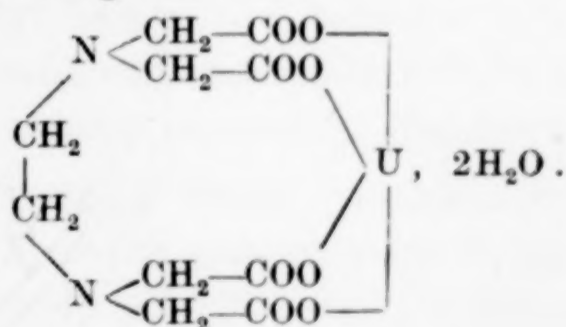
In eine siedende Lösung von 5 g Äthylendiamintetraessigsäure in 700 cm³ Wasser werden 8,6 g Uran(IV)-sulfat eingetragen. Man filtriert die grasgrüne Lösung von etwaigem Ungelösten ab und engt das Filtrat ein. Nach einiger Zeit kristallisieren schwach grüne, feine Blättchen aus. Sie werden abgesaugt, aus heißem Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet.

Beim Erwärmen auf 135° C bis zur Gewichtskonstanz tritt ein Gewichtsverlust von 6,44% ein, der einem Kristallwassergehalt von 2 Mol (theoretisch: 6,41%) entspricht.

Analyse:

Ber. (%)	U 42,35	N 4,98	C 21,34	H 2,87	H ₂ O 6,41	O (Rest) 28,46
Gef.	„ 41,91	„ 4,97	„ 21,28	„ 3,02	„ 6,44	„ „ 28,82

Die wäßrige Lösung der Substanz gab folgende Reaktionen: mit Natronlauge: brauner, flockiger Niederschlag; mit Ammoniumsulfid in der Hitze: brauner, flockiger Niederschlag; mit Kaliumcyano-ferrat(II): rotbraune Färbung; mit Oxalsäure: grüner, kristalliner Niederschlag. Das Uran(IV)-ion ist also offensichtlich nur salzartig gebunden, so daß folgende Formulierung für das Uran(IV)-äthylendiamintetraacetat in Frage kommt:



Zusammenfassung

Blei(II)-ion gibt mit Äthylendiamintetraessigsäure ein Salz, in welchem die 4 Carboxylgruppen der Säure durch 2 Bleiionen gebunden sind.

Kobalt(III)- und Chrom(III)-ionen bilden mit Äthylendiamintetraessigsäure komplexe Anionen, wobei die Metallionen innerkomplex unter Ausbildung von 5 Nebenvalenzringen — und zwar 3 Nebenvalenzringen erster Art und 2 Nebenvalenzringen zweiter Art — an die organische Säure gebunden sind. Diese Häufung von Nebenvalenzringen ist deshalb möglich, weil die Äthylendiamintetraessigsäure 4 Carboxylgruppen und 2 Aminstickstoffatome, alle in für die Ausbildung von Nebenvalenzringen optimaler Stellung zueinander, besitzt und außerdem die angewandten Zentralionen Co^{3+} und Cr^{3+} koordinativ 6zählig sind. Solche Komplexverbindungen sind besonders stabil.

Eisen(III)-ion bildet mit Äthylendiamintetraessigsäure eine wenig stabile Komplexverbindung, die zwar mit Ammoniak keine Fällung von Eisenhydroxyd gibt, aber mit anderen Reagenzien auf Eisen(III)-ion, wie Ammoniumsulfid, Ammoniumrhodanid, Kaliumcyanoferrat(II) und Natronlauge die bekannten Eisenreaktionen zeigt.

Lanthan- und Neodym-ionen liefern mit Äthylendiamintetraessigsäure tertiäre Salze. Die Schwerlöslichkeit von Lanthan-äthylendiamintetraacetat dürfte sich für die präparative und analytische Chemie des Lanthans verwerten lassen.

Thorium- und Uran(IV)-ionen führen mit Äthylendiamintetraessigsäure zur Bildung quartärer Salze.

Jena, Institut für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1943.

Über die Beständigkeit des Uranpentachlorids

Von HANS MARTIN und K. H. ELDAU

Mit 2 Abbildungen im Text

Der Zweck der hier mitgeteilten Untersuchung war es, zu entscheiden, ob das Pentachlorid des Urans (UCl_5) eine beständige Verbindung darstellt, oder ob es schon bei Zimmertemperatur mit meßbarer Geschwindigkeit in Tetrachlorid und Chlor zerfällt.

Nach einer alten Literaturangabe¹⁾ beginnt Uranpentachlorid im CO_2 -Strom erst bei 120° zu dissoziieren. Die Verbindung soll unter 7 mm Druck bei 70° flüchtig sein²⁾. Andererseits vermuten RUFF und HEINZELMANN³⁾, daß die Dissoziation in Tetrachlorid und Chlor, wenn auch langsam, schon bei Zimmertemperatur erfolgt, und empfehlen daher die Aufbewahrung der Verbindung in einer Chloratmosphäre.

Diese z. T. widerspruchsvollen Angaben ließen durchaus die Möglichkeit offen, daß sich reines Uranpentachlorid in verschlossenen Apparaturen beliebig lange aufbewahren läßt und daß die gelegentlich beobachtete Unbeständigkeit lediglich eine Folge von Verunreinigungen (z. B. Luftfeuchtigkeit, Wasserspuren in den Gefäßwandungen usw.) ist, die die Zersetzung katalytisch beschleunigen⁴⁾.

Es sei vorweggenommen, daß die Versuche, die wir zur Klärung dieser Frage ausgeführt haben, das Gegenteil beweisen. Uranpentachlorid ist auch bei vollkommenem Luftabschluß instabil; es zerfällt schon bei Zimmertemperatur spontan in Urantetrachlorid und Chlor.

Für den Nachweis sowie für die quantitative Bestimmung des bei der thermischen Spaltung entstehenden freien Chlors benutzten wir Quecksilberjodid, ein Reagens, welches sich bereits bei

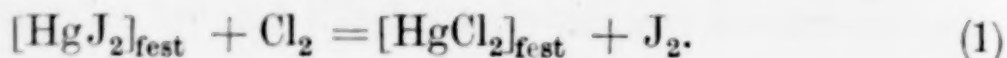
¹⁾ H. E. ROSCOE, Ber. dtsh. chem. Ges. 7 (1874), 1131.

²⁾ V. PIMMER, Diss. Zürich 1904.

³⁾ O. RUFF u. A. HEINZELMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909), 495.

⁴⁾ Vgl. dazu etwa das Verhalten des Fluorids UF_6 in Glasgefäßen [A. v. GROSSE, Z. anorg. allg. Chem. 204 (1932), 184].

früherer Gelegenheit als festes Absorptionsmittel für hochverdünntes Chlorgas in ausgezeichneter Weise bewährt hatte¹⁾. Der Nachweis beruht auf dem quantitativ verlaufenden Umsatz



Der Abbau des Uranpentachlorids wurde, wie nun im folgenden näher beschrieben wird, sowohl im Vakuum als auch im Stickstoffstrom vorgenommen.

Abbau im Hochvakuum

Darstellung des Pentachlorids

Wir haben das Uranpentachlorid im Prinzip nach der von RUFF und HEINZELMANN (l. c.) angegebenen Methode dargestellt, die darin besteht, daß ein Gemisch von verschiedenen Uranchloriden im geschlossenen, mit Chlor unter 3—4 Atmosphären Druck gefüllten Hartglasrohr erhitzt wird. Das in der Hitze gebildete UCl_5 schlägt sich dabei an den kalten Teilen des Rohres als tiefbrauner Niederschlag nieder.

Die ersten Versuche mit käuflichem Urantetrachlorid (UCl_4) verliefen aber nicht ganz zufriedenstellend, und zwar offenbar deshalb nicht, weil es schwierig war, das äußerst hygroskopische Präparat so rasch in das Hartglasrohr einzuschmelzen, daß es in der Zwischenzeit nicht namhafte Mengen Wasser aus der Luft aufgenommen hätte.

Es wurde dann folgendermaßen verfahren: Das gut gereinigte passend gebogene Hartglasrohr *a* — *h* (Abb. 1) wurde an der Stelle *b* mit einem Gemisch von Urantetrachlorid mit feinverteilter Holzkohle beschickt und sofort mittels der Schliffverbindung *a* an eine Chlorentwicklungsapparatur angeschlossen. Substanz und Glasrohr wurden durch Erwärmen in dem mit Phosphorpentoxyd scharf getrockneten Chlorstrom sorgfältig getrocknet. Bei stärkerem Erhitzen an der Stelle *b* destilliert ein Gemisch von UCl_4 und UCl_5 nach der Stelle *d* des Rohres. Zur vollständigen Überführung dieses Chloridgemisches

¹⁾ Im Rahmen von Versuchen zur photochemischen Anreicherung der Chlorisotope durch Bestrahlung von Phosgen bzw. von Chlordioxyd war das Problem der Abscheidung kleinster Chlormengen aus einer reaktionsfähigen gasförmigen Chlorverbindung (COCl_2 bzw. ClO_2) aufgetreten. Damals konnte gezeigt werden, daß Quecksilberjodid in ausgezeichneter Weise dazu geeignet ist, Cl_2 von COCl_2 [vgl. W. KUHN u. H. MARTIN, Z. physik. Chem. Abt. B **21** (1933), 93] und Cl_2 von ClO_2 [vgl. W. KUHN, H. MARTIN u. K. H. ELDAU, Z. physik. Chem. Abt. B **50** (1941), 213] selbst noch bei großer Verdünnung durch die betreffenden Gase glatt gemäß der obengenannten Reaktion (1) abzutrennen.

in UCl_5 wird in f durch Kühlung eine genügende Menge Chlor ausgefroren, bei c und (nach Auspumpen über Schliff h) bei g abgeschmolzen. Hierauf wird das im U-Rohr f ausgefrorene Chlor auf 0°C erwärmt. Bei dem sich so einstellenden Dampfdruck von etwa 3,6 Atmosphären kann durch Erhitzen des Rohrendes d reines UCl_5 als dunkelbrauner Beschlag aus der heißen Zone nach der Stelle e sublimiert werden. Zum Schluß muß das überschüssige Chlor wieder entfernt werden, und zwar so, daß keine Feuchtigkeit nach e gelangen kann. Wir haben das in der folgenden Weise bewerkstelligt: Zunächst wurde bei g nochmals geöffnet und unter Kühlung des U-Rohres mit

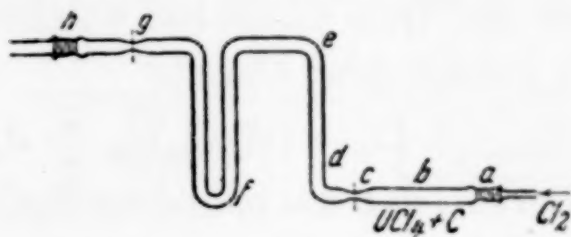


Abb. 1. Versuchsanordnung zum Nachweis des UCl_5 -Zerfalls

flüssiger Luft das Schliffstück h nochmals angeschmolzen. Durch sorgfältiges Evakuieren über h unter gleichzeitiger Entfernung der Kühlung bei f konnte jetzt leicht alles Chlor zusammen mit der vorübergehend eingelassenen Luft und der mit dieser eingeschleppten, aber in f festgehaltenen Feuchtigkeit entfernt werden.

Prüfung auf freies Chlor

Nunmehr wurde, nachdem ein zweites Mal Luft, jetzt aber sorgfältig getrocknete, über h , g (Abb. 1) eingelassen worden war, auf demselben Weg ein kleines, einseitig offenes Röhrchen, welches eine kleine Menge Quecksilberjodid (schätzungsweise 10 mg) enthielt, in das U-Rohr (f) eingeführt. Nach neuerlichem scharfem Auspumpen wurde bei g abgeschmolzen.

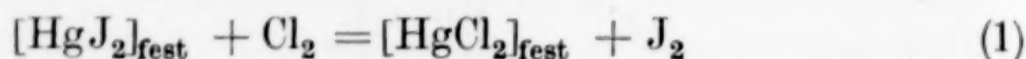
Es lag jetzt folgendes System bei Zimmertemperatur vor: Trockenes HgJ_2 und trockenes UCl_5 , beide Stoffe räumlich getrennt und mit keinem anderen Stoff in Berührung als mit der Wand des Glasrohres, in welches sie eingeschlossen sind.

An diesem System konnte nun sehr bald (nach wenigen Stunden) eine deutliche Veränderung beobachtet werden. Sie besteht darin, daß das rote Quecksilberjodid (welches teilweise aus seinem Behälterchen heraus in das U-Rohr gefallen war) sich langsam, aber immer weiter fortschreitend, von der Seite her, die dem Pentachlorid (e) zugekehrt ist, entfärbt. Offenbar bildet sich gemäß Reaktions-

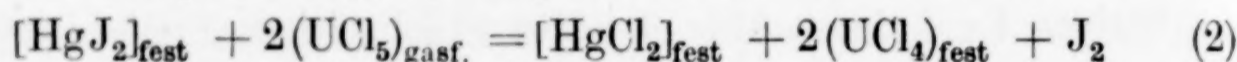
gleichung (1) weißes Quecksilberchlorid. Der Vorgang kann beschleunigt werden, wenn das ganze Hartglasrohr bei etwas höherer Temperatur, z. B. bei 50°, gehalten wird. Schließlich wird das ganze HgJ_2 in HgCl_2 und Jod (das später kristallisiert) verwandelt, während dann auch das braune UCl_5 sichtlich verändert und in eine grünliche Substanz, wahrscheinlich UCl_4 , verwandelt wird.

Aus den soeben beschriebenen Beobachtungen geht hervor, daß UCl_5 auch bei Ausschluß von Feuchtigkeitsspuren bereits bei Zimmertemperatur spontan freies Chlor abspaltet.

Daß es tatsächlich das freie Chlor ist, welches die Veränderung des Quecksilberjodids gemäß dem Umsatz



bewirkt, geht daraus hervor, daß das gebildete HgCl_2 von rein weißer Farbe ist. Würde nämlich, was nicht von vornherein auszuschließen ist, die Veränderung dadurch zustande kommen, daß HgJ_2 unmittelbar mit dampfförmigem UCl_5 etwa nach der Formel



reagiert, so müßte das farblose Quecksilberchlorid durch die entstehenden Zersetzungsprodukte des UCl_5 (UCl_4 oder niedrigere Chloride) verfärbt werden. Die Zersetzungsprodukte sind nämlich auf alle Fälle weniger flüchtig als UCl_5 und müßten sich daher in der Umgebung des Quecksilberchlorids niederschlagen. Etwas derartiges ist aber, wie gesagt, nicht beobachtet worden.

Es kann nun gegen den beschriebenen Versuch grundsätzlich noch der Einwand erhoben werden, daß die Cl_2 -Abspaltung aus UCl_5 vielleicht durch Jodspuren, die zu Beginn des Versuches aus zufällig vorhandenen Chlorspuren nach Gl. (1) entstanden sein können, katalysiert wird. Dieser Einwand wird jedoch durch den folgenden Versuch beseitigt, der zugleich einige Aussagen über den Grad der Instabilität des Uranpentachlorids gestatten wird.

Abbau im Stickstoff

Darstellung des Pentachlorids

Die Bereitstellung von UCl_5 erfolgte auch bei diesem Versuch durch Erhitzen von käuflichem, mit Kohle vermischtem Urantetrachlorid im trockenen Chlorstrom. Auf das nochmalige Erhitzen des Uranchloridgemisches in Cl_2 unter Druck wurde aber diesmal verzichtet.

Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren (vgl. Abb. 2): Zuerst wurde die ganze Apparatur durch Abheizen in einem reinen, trockenen Stickstoffstrom von Feuchtigkeitsspuren befreit. Es wurde Stickstoff (anstatt Luft) verwendet, damit auch das UCl_4 -Kohlegemisch bei c zwecks gründlicher Trocknung so hoch, wie es das Glas überhaupt zuließ, erhitzt werden konnte. Der Stickstoff selbst hatte, bevor er bei a und a' in die Apparatur eintrat, nacheinander zwei Waschtürme mit alkalischer KMnO_4 -Lösung, einen Waschturm mit reiner konzentrierter H_2SO_4 , je ein langes Rohr mit Ätzkali und reinem Phosphor(V)-oxyd, schließlich eine Ausfrierfalle, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, passiert. Hähne und Schliffverbindungen

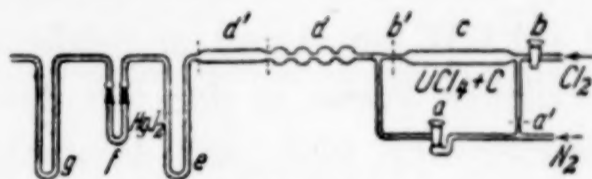


Abb. 2

Versuchsanordnung zur Bestimmung des gebildeten Cl_2

waren entweder nicht oder nur am äußeren Rande ein wenig gefettet. Nach der Trocknung wurde bei a' abgeschmolzen, der Stickstoff durch (über Hahn b und Abschmelzstelle b' zugeführtes) Chlorgas verdrängt und das in c befindliche UCl_4 -Kohlegemisch neuerlich erhitzt. Aus dem dabei in die erste der Kugeln d destillierenden Chloridgemisch ließ sich das UCl_5 durch leichtes Erwärmen mit der leuchtenden Bunsenflamme im Chlorstrom leicht in die folgenden Kugeln sublimieren bzw. destillieren (UCl_5 schmilzt hierbei leicht zu einer tiefbraunen, ähnlich wie Brom aussehenden Flüssigkeit). Ein Teil des UCl_5 schlug sich infolge zu schroffer Abkühlung des Dampfes als feinverteilter schwerer Beschlag am Boden des Rohrabschnittes d' nieder. Nach dem Abkühlen wurde bei b' abgeschmolzen und das Chlor durch Stickstoff, der jetzt wieder über Hahn a zugeführt wurde, während mehrerer Stunden vollständig ausgespült (Kontrolle durch vorgelegte KJ-Lösung). Während der bis jetzt beschriebenen Prozeduren war das U-Röhrchen f entfernt gewesen.

Quantitative Bestimmung des freien Chlors

Das U-Röhrchen f (Abb. 2) war aus Quarz gefertigt und angefüllt mit einem lockeren Gemisch von grobem Quarzpulver mit Quecksilberjodid. Es war im Gewicht leicht gehalten, so daß es auf einer Mikrowaage auf $\frac{1}{100}$ mg genau gewogen werden konnte. Mit dieser Vorrichtung lassen sich kleinste Mengen Chlor noch in 10000-

facher Verdünnung mit einem mit HgJ_2 nicht reagierenden Gase durch Feststellung der Gewichtsabnahme beim Überleiten des chlorhaltigen Gases quantitativ bestimmen¹⁾. Die Gewichtsabnahme kommt dabei in der Weise zustande, daß das schwere HgJ_2 in das leichtere HgCl_2 verwandelt wird, während das freigemachte J_2 vom Gasstrom fortgetragen wird.

Wir haben diese Methode im vorliegenden Falle dazu benutzt, um nachzuweisen, daß reines Uranpentachlorid schon bei Zimmertemperatur an einen darüber geführten trockenen Stickstoffstrom Chlor abgibt.

Zur Durchführung dieses Nachweises haben wir das genau gewogene U-Röhrchen mittels der daran angeschmolzenen Schliffe in der aus Abb. 2 ersichtlichen Weise in den mit einer Geschwindigkeit von etwa 1—1,5 Liter/Stunde über das Pentachlorid streichenden Stickstoffstrom eingeschaltet und nach Beendigung des Versuches wieder gewogen. Die Wägungen erfolgten mit einem zweiten, ähnlichen U-Röhrchen als Gegengewicht.

Wir haben die Chlorabspaltung außer bei Zimmertemperatur auch bei etwas erhöhter Temperatur, und zwar bei ungefähr 65° C, ferner in einem Falle auch anstatt im trockenen im feuchten Gasstrom untersucht. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit ein und derselben Substanzfüllung in d, d' (Abb. 2) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Diskussion der Versuche

Man entnimmt der Tabelle zunächst, daß in jedem Falle eine Gewichtsabnahme (nicht -zunahme) eintritt. Es folgt daraus, daß das Quecksilberjodid tatsächlich, wie schon durch den Versuch im Vakuum gezeigt wurde, durch freies Chlor [nach Gl. (1)] und nicht etwa durch UCl_5 -Dampf [nach Gl. (2)] in HCl_2 verwandelt wird.

Es folgt weiter, daß bei dem Versuch im Vakuum das nach Gl. (1) gebildete J_2 tatsächlich nicht für die Zersetzung des UCl_5 verantwortlich gemacht werden kann. Denn jetzt kommt der J_2 -Dampf nicht mehr mit dem festen UCl_5 in Berührung.

Man entnimmt der Tabelle 1 ferner, daß aus der angewandten UCl_5 -Menge — es mögen 0,5—1 g gewesen sein — stündlich bei 20° C

¹⁾ Vgl. H. MARTIN, W. OETTINGER u. W. KUHN, Z. analyt. Chem. 117, (1939), 305.

Tabelle 1
Bestimmung des freien Chlors

	Versuchs- dauer in Stunden	Temperatur in °C	Gewichts- abnahme des HgJ ₂ in mg	Abgegebene Cl ₂ -Menge in mg/Stunde
I	12	16—20	1,58	0,05
II	12	20—22	0,69	0,025
III	10	20—22	0,53	0,02
IV	0,5	60—67	1,78	1,04
V	0,5	63—66	0,57	0,43
VI	18	21—23	0,48	0,01
VII (feuchter N ₂)	9,5	21—23	0,28	0,01
Summe:	62,5		5,9	

0,01—0,05 mg Chlor, bei 65° (Versuche IV und V) bis zu 1,0 mg Chlor entwickelt und an den Stickstoffstrom abgegeben werden. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt also bei 45° Temperaturerhöhung auf mehr als das zehnfache an. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, daß bei den Versuchen IV und V nicht die ganze, sondern nur die im Rohrstück *d'* (Abb. 2) befindliche UCl₅-Menge erhitzt wurde.

Würde man annehmen, daß das Zersetzungsgleichgewicht, wofür der Vorgang



in Frage kommt, beim Überleiten des Stickstoffs praktisch eingestellt ist, so würde sich aus den in Tabelle 1 angegebenen Cl₂-Mengen und der angewandten Strömungsgeschwindigkeit (~ 1 Liter N₂/Stunde) für Zimmertemperatur (Versuch I) ein Cl₂-Partialdruck von 10⁻² mm Hg, für 65° C (Versuch IV) ein Gleichgewichtsdruck von einigen 10⁻¹ mm Hg errechnen. Die wirklichen Gleichgewichtsdrucke (Zersetzungsdrucke) können selbstverständlich wesentlich höher liegen, da uns nicht bekannt ist, bis zu welchem Grade sich das Gleichgewicht bei unseren Versuchen tatsächlich eingestellt hatte. Wir haben diese letztere Frage nicht näher untersucht, sondern begnügten uns mit der Feststellung, daß man überhaupt mit der Einstellung eines Gleichgewichts schon bei Zimmertemperatur rechnen muß und daß der Cl₂-Gleichgewichtsdruck dabei mindestens 10⁻² mm Hg beträgt.

Festes Uranpentachlorid ist also bereits bei Zimmertemperatur tatsächlich nur im heterogenen Gleichgewicht

mit seinen Zersetzungsprodukten beständig¹⁾). Dasselbe gilt in stärkerem Maße für höhere Temperaturen. Die eingangs erwähnten diesbezüglichen Vermutungen von RUFF und HEINZELMANN (l. c.) bestehen somit zu vollem Recht.

Für die überschlagsmäßige Beurteilung der Mindestwerte der Zersetzungsdrucke wurden, wie erwähnt, jeweils die ersten Meßwerte einer Versuchsreihe zugrunde gelegt (Versuch I der Reihe I, II, III, VI bzw. Versuch IV der Reihe IV, V). Wie man sieht, nimmt die stündliche Gasabgabe innerhalb einer Reihe allmählich ab. Wir führen das im wesentlichen auf eine allmählich zunehmende Verschmutzung der anfangs reinen UCl_5 -Oberfläche mit festen Zersetzungsprodukten (UCl_4) zurück.

Selbstverständlich ist in diesem Zusammenhang auch an die Möglichkeit einer langsamen Abgabe von Chlor zu denken, welches bei der Herstellung des Pentachlorids durch Adsorption oder als feste Lösung festgehalten worden sein könnte. Nun wurde aber vor Beginn der Chlorbestimmungen mehrere Stunden mit chlorfreiem N_2 gespült. Trotzdem wurden nachher (vgl. Tabelle 1) in den insgesamt 62,5 Versuchsstunden noch insgesamt 5,9 mg Cl_2 abgegeben, was fast $1 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ unter Normalbedingungen entspricht. Bei Mitberücksichtigung der zwischen den einzelnen Versuchen liegenden Zeiträume erhöhen sich die Zahlen sogar auf fast das Doppelte. Unter diesen Umständen ist es aber wohl recht unwahrscheinlich, daß ein nennenswerter Bruchteil der gemäß Tabelle 1 festgestellten Cl_2 -Abgabe auf adsorptiv festgehaltenes Chlor zurückgeht. Daß es sich tatsächlich nur um chemisch gebundenes Chlor handeln kann, geht im übrigen aus dem Versuch im Hochvakuum hervor, wo die chemische Umwandlung des Pentachlorids direkt beobachtet wurde.

Bemerkenswert ist schließlich noch das Ergebnis des Versuches VII mit wasserdampfbeladenem Stickstoff (Tabelle 1). Man sieht, daß die stündliche Cl_2 -Abgabe gegenüber dem vorausgehenden Versuch mit trockenem N_2 ungefähr unverändert geblieben ist. Bei diesem Versuch wird das in d , d' befindliche Pentachlorid von der Seite her, von welcher der feuchte Gasstrom eintritt, durch das Rohr hindurch unter Wärmeentwicklung fortschreitend verändert, und zwar schließlich unter Bildung einer dunkelgrünen Lösung. Dabei wird infolge Hydrolyse des Chlorids Chlorwasserstoff in großen Mengen entwickelt. Der Versuch wurde abgebrochen, bevor alles Pentachlorid auf diese Weise verbraucht war. Der verbliebene Rest ist offenbar für die bestehen gebliebene Cl_2 -Abgabe verantwortlich zu machen. Bei der Umsetzung des UCl_5 mit Wasserdampf wird also

¹⁾ Mit der obigen Feststellung über die Instabilität des festen UCl_5 ist natürlich noch nichts über die Dissoziationsgeschwindigkeit in der homogenen Gasphase ausgesagt; diese könnte bei Zimmertemperatur durchaus z. B. unmeßbar klein sein. Bei der Untersuchung der Gasreaktion wird man allerdings mit dem Auftreten einer Wandreaktion rechnen müssen, deren Geschwindigkeit größenordnungsweise mit der in der hier untersuchten heterogenen Reaktion vergleichbar, d. h. meßbar sein sollte.

kein Chlor gebildet. Solches Chlor hätte sich, da etwa die Hälfte des Pentachlorids mit Wasser umgesetzt wurde, sehr stark bemerkbar machen müssen.

Es folgt aus diesem Versuch, daß Wasser den thermischen Zerfall des festen Uranpentachlorids nicht zu katalysieren vermag. Die Hydrolyse verläuft offenbar weit rascher und vollständiger als jede andere denkbare Reaktion.

Es sei erwähnt, daß außer den in Tabelle 1 zusammengefaßten Versuchen auch solche im Luftstrom ausgeführt wurden. Die Apparatur war ähnlich der in Abb. 2 dargestellten aufgebaut, nur fehlte der die nachherige Ausschaltung des (mit Kohle + UCl_4 gefüllten) Rohres *c* ermöglichende Umweg über den Hahn *a*. Bei diesen Versuchen verblieb also die oberflächenreiche Kohle auch bei der Prüfung auf Cl_2 stets im Gasstrom. Man hätte in diesem Falle unter Umständen einwenden können, daß eine beobachtete Cl_2 -Entwicklung auf Desorption von der Kohle zurückzuführen sei. Die beobachtete Cl_2 -Abgabe bewegte sich aber auch bei diesen Versuchen in den Grenzen 0,045 und 0,02 mg Cl_2 -Stunde bei etwa 50 Stunden Gesamtversuchsdauer.

Bemerkung über die Flüchtigkeit von Uranpentachlorid

Beiläufige Beobachtungen lassen die Aussage zu, daß der Dampfdruck von UCl_5 bei Zimmertemperatur wesentlich unter 10^{-2} mm Hg liegt. Die dem beobachteten Cl_2 -Partialdruck von der Größe 10^{-2} mm Hg entsprechende J_2 -Menge, die im Laufe von etwa 10 Versuchsstunden aus dem Quecksilberjodid entwickelt wurde, konnte nämlich stets durch Ausfrieren in dem U-Rohr *g* (Abb. 2) auch mit dem Auge beobachtet werden. Es handelt sich dabei um größenordnungsweise 1 mg J_2 . Auch $\frac{1}{10}$ dieser Menge würde ohne Schwierigkeiten mit dem Auge erkannt werden können. Ähnlich kann auch die Umwandlung von HgJ_2 in HgCl_2 lang vor Beendigung des Versuchs unmittelbar beobachtet werden. Indessen konnte niemals, auch nicht nach 10 Stunden Versuchsdauer, ein sichtbarer UCl_5 -Beschlag ausgefroren werden, weder im U-Rohr *e*, noch in *g* (Abb. 2). Da UCl_5 außerordentlich stark gefärbt ist, so hätte es sich, wenn es sich in einer auch nur annähernd dem Cl_2 -Partialdruck entsprechenden Menge (also mit 10^{-2} mm Partialdruck) dem Luftstrom beigemischt hätte, der unmittelbaren Beobachtung ebensowenig entzogen wie das Jod. Es folgt daraus, daß der Partialdruck von UCl_5 bei Zimmertemperatur jedenfalls unter 10^{-2} mm Hg liegt.

Auch bei 65°C muß der Dampfdruck noch ziemlich gering sein. Es konnte nämlich bei den Versuchen IV und V (Tabelle 1) kein deutliches Sublimat hinter der geheizten Zone *d'* (Abb. 2) beobachtet werden. Es hätte übrigens, wenn, wie

in der Literatur angegeben ist, UCl_5 bei 70° unter 7 mm Druck flüchtig wäre, bei diesen Versuchen fast alles Pentachlorid aus der geheizten Zone heraussublimieren müssen. Das war aber auch nicht annäherungsweise der Fall. Auf der anderen Seite kann aber bei den Versuchen im Hochvakuum durchaus eine gewisse Flüchtigkeit schon bei Zimmertemperatur beobachtet werden, und zwar in einem Maße, welches schätzungsweise der Flüchtigkeit metallischen Quecksilbers entsprechen dürfte.

Zusammenfassung

Festes Uranpentachlorid ist eine in reinem Zustande unbeständige Verbindung. Die Verbindung spaltet bereits bei Zimmertemperatur mit meßbarer Geschwindigkeit Chlor ab. In einer Stickstoffatmosphäre beträgt der Gleichgewichtspartialdruck des Chlors bei 20°C mindestens 10^{-2} , bei 65°C mindestens 10^{-1} mm Hg. Die tatsächlichen Zersetzungsdrucke können beträchtlich größer sein.

Die Wirkung von Wasser auf Uranpentachlorid ist eine rein hydrolytische. Eine die thermische Chlorabspaltung katalysierende Wirkung des Wassers konnte nicht festgestellt werden.

Der Dampfdruck von Uranpentachlorid bei Zimmertemperatur liegt sicher weit unter 10^{-2} mm Hg.

Kiel, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1943.